Grigore Popa • Vasilica Croitoru

CHIMIE ANALITICĂ CANTITATIVĂ

GRAVIMETRIE

Scanned with OKEN Scanner

MINISTERUL ÎNVĂȚĂMÎNTULUI

Prof. dr. doc. Grigore Popa • Conf. dr. Vasilica Croitoru

CHIMIE ANALITICĂ CANTITATIVĂ

– GRAVIMETRI –

Scanned with OKEN Scanner

Prefață

Alături de celelalte ramuri ale chimiei, chimia analitică a realizat în ultimii ani progrese remarcabile, ce se reflectă mai ales în domeniul analizei cantitative care utilizează, pentru stabilirea compoziției și structurii substanțelor, o aparatură din ce în ce mai perfecționată.

Introducerea metodelor instrumentale este de un real folos pentru chimia analitică, dîndu-i astfel posibilitatea unui studiu rapid al substanțelor și diverselor procese chimice. Este bine, totuși, să se accentueze, mai ales pentru chimiștii începători (studenții), natura eronată a argumentului frecvent auzit, că metodele instrumentale moderne au înlocuit total metodele clasice de analiză. În ciuda importanței mereu crescîndă a instrumentării se poate remarca totuși că aparatele nu fac o analiză în sensul larg al cuvîntului; ele de fapt execută numai una din treptele de desfășurare ale unei analize și anume măsurarea sau uneori numai o parte din această treaptă. În general, aparatele furnizează măsurători relative și de aceea de multe ori sînt calibrate cu ajutorul metodelor chimice de analiză. Dacă se mai ține seama și de faptul că baza teoretică necesară interpretării diverselor fenomene utilizate în determinări este studiată în cadrul metodelor așa zise clasice de analiză (metodele chimice) se poate ajunge la concluzia că o cunoaștere temeinică, din punct de vedere teoretic și practic a chimiei analitice se face începînd cu studiul acestor metode. Odată fundamentul fiind pus, se poate lărgi apoi orizontul studentului prin studierea celorlalte metode ale chimiei analitice și anume metodele fizice de analiză.

Principiile sînt principii fără deosebire de mersul special în care ele sînt învățate; astfel materialul studiat în cadrul analizei cantitative chimice înarmează pe student cu baza teoretică și cu îndemînarea practică, pregătindu-l pentru a lua startul pe mai departe în studiul metodelor instrumentale de analiză.

Pornind de la aceste păreri considerăm că pentru o bună pregătire în domeniul chimiei analitice cantitative, studenții trebuie să aibă posibilitatea consultării materialului didactic care li se predă la curs.

Scanned with OKEN Scanner

Literatura noastră chimică prezintă o deficiență, neexistînd pînă în momentul de față o carte de gravimetrie care să se ocupe atît de prezentarea bazelor teoretice cît și a problemelor practice de analiză gravimetrică.

Prin editarea prezentei lucrări sperăm să acoperim acest neajuns, aducînd astfel un ajutor în primul rînd studenților din facultățile unde se predă chimia analitică. Ca atare, pentru a contribui la buna desfășurare a procesului de învățămînt am elaborat acest manual, care credem că va răspunde la diversele probleme ce constituie obiectul cursului de analiză cantitativă (gravimetrie și metode de separare) predat în facultățile cu profil chimic.

Vom fi profund recunoscători tuturor celor care ne vor ajuta la îmbunătățirea conținutului acestui manual prin observațiile și sugestiile aduse.

Autorii

Scanned with OKEN Scanner

Cuprins

Prefață 3
Introducere 6

1. MODURI DE EXPRIMARE A CONCENTRAȚIILOR SOLUȚIILOR 10

1.1. *Concentrații frecvent utilizate* 11
1.2. *Amestecarea și diluarea soluțiilor* 12

Probleme 13

2. EXACTITATEA ȘI PRECIZIA ÎN ANALIZA CANTITATIVĂ 16

2.1. *Clasificarea erorilor* 16
2.1.1. *Erori sistematice* 17
2.1.2. *Erori întîmplătoare* 17
2.1.3. *Exactitate și precizie* 17
2.1.4. *Erori absolute și erori relative* 18
2.2. *Calculul erorilor* 19
2.3. *Aplicații practice la calculul erorilor* 23
2.4. *Cifre semnificative și reguli de calcul* 26

Probleme 28

3. OBIECTUL ANALIZEI GRAVIMETRICE 30

3.1. *Generalități* 30
3.2. *Ustensile de laborator* 31
3.3. *Curățirea vaselor de laborator* 36

Probleme 37

4. OPERAȚIILE FOLOSITE ÎN ANALIZA GRAVIMETRICĂ 39

4.1. *Balanța și cîntărirea* 39
4.1.1. *Balanța analitică* 39
4.1.2. *Cîntărirea la o balanță analitică cu amortizor* 47
4.2. *Proba de analiză* 52
4.2.1. *Pregătirea substanțelor pentru analiză* 52
4.2.2. *Mărimea probei de analiză* .. 54
4.2.3. *Luarea probei pentru analiză* 59
4.3. *Dizolvarea probei de analiză* 60
4.3.1. *Dizolvarea pe cale umedă a substanțelor greu solubile în apă* 62
4.3.2. *Dezagregarea substanțelor pe cale uscată. Reacții la temperatură înaltă* 63
4.3.3. *Tehnica dezagregării* 68
4.3.4. *Dizolvanți utilizați la solubilizarea probelor* 68

Probleme 70

4.4. *Precipitarea* 72
4.1.1. *Solubilitatea precipitatelor. Produs de solubilitate* 73
4.4.2. *Factorii care afectează solubilitatea sărurilor greu solubile* 77
4.4.2.1. *Factori care afectează asupra fazei solide* 77
4.4.2.2. *Factori care acționează asupra fozei soluție* 82
4.4.3. *Formarea precipitatelor și structura lor morfologică* 101
4.4.3.1. *Precipitate cristaline* 102
4.4.3.2. *Precipitate coloidale* 111

Probleme 112

4.5. *Impurificarea precipitatelor* 115
4.5.1. *Adsorbția de suprafață* 116
4.5.2. *Ocluziunea* 118
4.5.2.1. *Ocluzia prin adsorbție internă* 118
4.5.2.2. *Formarea cristatelor mixte* 119
4.5.2.3. *Formarea de compuși chimici* 123
4.5.3. *Postprecipitarea* 124

Probleme 125

4.6. *Filtrarea precipitatelor* 126
4.6.1. *Mecanismul filtrării* 127
4.6.2. *Filtre* 129
4.6.3. *Tehnica filtrării* 130
4.7. *Spălarea precipitatelor* 132
4.7.1. *Lichide de spălare* 133
4.7.2. *Tehnica spălării* 134

Scanned with OKEN Scanner

Probleme 137

4.8. *Uscarea şi calcinarea precipitatelor* 139
4.8.1. *Uscarea precipitatelor* 140
4.8.2. *Calcinarea precipitatelor* 141
4.9. *Calcularea rezultatelor analizei* 143
4.9.1. *Factorul de transformare* .. 143
4.9.2. *Aflarea formulei brute a unei substanţe din date analitice* 145
4.9.3. *Analiza indirectă* 145

Probleme 146

5. ELECTROGRAVIMETRIA .. 149

5.1. *Electroliza* 149
5.1.1. *Legile electrolizei* 150
5.1.2. *Definirea termenilor utilizaţi în electroliză* 150
5.1.3. *Polarizare* 157
5.1.4. *Parametrii de care depinde efectuarea unei electrolize* 159
5.2. *Aparatura şi modul de lucru* 162

6. METODE TERMICE DE ANALIZĂ 164

6.1. *Termogravimetrit (TG)* .. 164
6.1.1. *Balanţe termogravimetrice* .. 165
6.1.2. *Aplicaţii ale metodei termogravimetrice* 169
6.2. *Termogravimetria derivată* (TGD) 172
6.3. *Interpretarea cantitativă a curbelor* TG *şi* TGD 173
6.4. *Analiza termică diferenţială* (ATD) 176
6.4.1. *Interpretarea calitativă a curbei* ATD 178
6.4.2. *Interpretarea cantitativă a curbelor* TG, TGD, ATD 181
6.5. *Interpretarea în comun a curbelor* TG, TGD, ATD 181
6.7. *Metodele termice ca mijloc de detectare a diverselor fenomene* 184
6.8. *Determinarea apei conţinută în substanţele solide* 185

Probleme 190

7. REACTIVI DE PRECIPITARE ŞI FORME DE DETERMINARE 192

7.1. *Precipitanţi anorganici* .. 192
7.1.1. *Determinarea cationilor* 192
7.1.1.1. *Determinarea cationilor ca oxizi* 192
7.1.1.2. *Determinarea cationilor sub formă de săruri simple* 194
7.1.1.3. *Determinarea cationilor sub formă de săruri complexe* 196
7.1.1.4. *Determinarea cationilor sub formă de metale* 197
7.1.2. *Determinarea anionilor* 198
7.1.2.1. *Determinarea anionilor sub formă de săruri de argint* 198
7.1.2.2. *Determinarea anionilor sub formă de săruri de bariu* .. 200
7.1.2.3. *Determinarea anionilor sub formă de săruri de magneziu* 201
7.1.2.4. *Determinarea anionilor sub formă de oxizi* 201
7.1.2.5. *Determinarea anionilor sub* formă de săruri de calciu 202
7.1.2.6. *Determinarea anionilor sub formă de săruri de plumb* 202
7.1.2.7. *Determinarea anionilor ca săruri complexe ale acidului polimolibdenic* 202
7.1.2.8. *Determinarea anionilor sub formă de amine complexe* 202
7.1.2.9. *Determinarea anionilor sub formă de săruri de potasiu* 202
7.1.2.10. *Determinarea anionilor sub formă de elemente* .. 203
7.2. *Precipitanţi organici* 203
7.2.1. *Generalităţi* 203
7.2.2. *Tipuri de reacţii ce folosesc ca agenţi de precipitare reactivii organici* 209
7.2.2.1. *Complecşi interni* 209
7.2.2.2. *Amine complexe* 218

Scanned with OKEN Scanner

7.2.2.3. *Complecşi de tip sare* .. 219
7.2.2.4. *Complecşi de adsorbţie* .. 222
7.2.2.5. *Reactivi organici utilizaţi pentru reduceri* 223
7.2.3. *Folosirea reactivilor organici pentru precipitări interne* .. 223
7.2.4. *Concluzii practice* 224

8. METODE DE SEPARARE .. 226

8.1. *Generalităţi* 226
8.1.1. *Operaţii cu schimbare de fază* 227
8.1.2. *Clasificarea metodelor de separare* 230
8.2. *Separarea prin precipitare* .. 230
8.2.1. *Separarea cu ajutorul reactivilor specifici* 230
8.2.2. *Separarea prin controlul pH-ului* 231
8.2.2.1. *Separarea cationilor sub formă de hidroxizi şi săruri bazice* 232
8.2.2.2. *Separarea cationilor sub formă de săruri ale acizilor slabi anorganici* 234
8.2.2.3. *Separarea cationilor sub formă de săruri ale acizilor organici* 235
8.2.3. *Separarea cationilor prin schimbarea stării de oxidare* 237
8.2.4. *Separarea prin mascare şi demascare* 238
8.3. *Extracţia lichid-lichid* 239
8.3.1. *Legea de distribuţie* 239
8.3.2. Echilibre de extracţie cu solvenţi 241
8.4. *Difuzia termică* 254
8.4.1. *Tehnica separări prin difuzie termică* 254
8.4.2. *Teorii ce explică difuzia moleculelor* 255
8.4.3. *Procedee utilizate în difuzia termică* 255
8.5. *Electrodepunerea* 256
8.5.1. *Curbe de polarizare* 256
8.5.2. *Electroliza pe catod de mercur* 258
8.5.3. *Electroliza internă* 259
8.5.4. *Metode de separare* 261
8.5.4.1. *Metode prin reacţia mediului* 261
8.5.4.2. *Metode prin formare de săruri complexe* 261
8.5.4.3. *Separarea prin potenţial controlat* 262
8.6. *Electromigrarea şi electroforeza* 263
8.6.1. *Teoria electromigrării* 263
8.6.2. *Electroforeza în medii nestabilizate* 266
8.6.3. *Electroforeza prin convecţie* .. 269
8.6.4. *Separări electrogravitaţionale* 270
8.6.5. *Electroforeza în medii stabilizate* 270
8.7. *Cromatografia* 274
8.7.1. *Definiţia şi clasificarea cromatografiei* 275
8.7.2. *Cromatografia de adsorbţie* .. 277
8.7.3. *Cromatografia de repartiţie* 283
8.7.4. *Aplicaţii ale metodei cromatografice la separarea ionilor anorganici* 286
8.7.5. *Cromatografia în strat subţire* 288
8.8. *Schimbul ionic* 289
8.8.1. *Răşini schimbătoare de ioni* .. 289
8.8.2. *Echilibrul de schimb ionic* .. 292
8.8.3. *Teorii ale procesului de schimb ionic* 294
8.8.4. *Factorul de selectivitate al unei răşini* 294
8.8.5. *Tehnica schimbului ionic* .. 295
8.8.6. *Aplicaţii ale schimbului ionic* 296
BIBLIOGRAFIE 298
TABEL ORIENTATIV PENTRU DETERMINAREA GRAVIMETRICĂ A IONILOR 300

Scanned with OKEN Scanner

Introducere

Domeniul de studiu al chimiei este împărțit în diferite ramuri distincte și bine definite cum sînt: chimia anorganică, chimia organică, chimia fizică, chimia analitică, chimia biologică ș.a.

Chimia analitică studiază problemele compoziției și structurii substanțelor, elaborînd metodele de analiză adecvate.

Rezolvarea problemelor care stau în fața chimiei analitice este mult ușurată prin utilizarea *analizei chimice.* Cu ajutorul analizei chimice se controlează calitatea materiilor prime necesare în diferite industrii (chimice, farmaceutice, metalurgice, materiale de construcții ș.a.), se urmăresc procesele tehnologice în fazele lor succesive, se controlează dacă produsele finite corespund scopului urmărit ș.a. Însăși cunoașterea temeinică a chimiei nu este posibilă fără analiza chimică deoarece ea prezintă și sugerează aplicații practice imediate, fiind un mijloc de control, de apreciere critică în cercetările științifice din domeniul chimiei. Analiza chimică este indispensabilă atît chimiei teoretice cît și celei aplicate.

Prin analiză chimică se stabilește compoziția calitativă și cantitativă a diverselor substanțe. Pentru a face analiza unei substanțe trebuie să se afle, pe de o parte, *natura constituenților*, iar pe de altă parte să se determine *proporția* în care se găsesc constituienții în substanța analizată. La efectuarea unei analize apar deci două etape distincte: *analiza calitativă* și *analiza cantitativă.*

Analiza calitativă servește la decelarea constituenților (elemente, grupuri de elemente, ioni, compuși chimici) care fac parte din componența substanțelor analizate, iar prin *analiza cantitativă* se determină conținutul cantitativ al constituenților.

Analiza cantitativă a unei substanțe nu poate fi realizată fără cunoașterea componenței acelei substanțe, ea fiind întotdeauna precedată de analiza calitativă. Analiza calitativă poate da și unele informații orientative, ajutătoare analizei cantitative ca de exemplu, conținutul aproximativ al constituenților, puritatea substanței, factori care determină alegerea metodelor de analiză cantitativă.

Pentru a stabili compoziția totală a unei substanțe este necesar să se cunoască procentajul tuturor elementelor sau ionilor care-l alcătuiesc. În acest scop se recurge la așa zisa *analiză completă*, adică se determină procentul tuturor constituenților care se găsesc în substanța respectivă. Atunci cînd într-o analiză interesează numai un număr restrîns sau chiar numai un singur constituent se efectuează o *analiză parțială*, ceea ce înseamnă că se determină numai constituenții sau constituentul care trebuie să fie analizat.

În funcție de natura legăturilor existente între diverșii constituenți ai substanței analizate, analiza chimică cantitativă capătă un caracter specific.

Scanned with OKEN Scanner

Astfel există deosebiri între procedeele utilizate la analiza compușilor anorganici care posedă legături ionice și cele folosite în cazul analizei combinațiilor organice covalente.

Efectuarea unei analize chimice cantitative decurge în patru etape importante:

— luarea probei, adică selectarea unei probe corespunzătoare din materialul ce se analizează;

— trecerea constituentului dorit într-o formă adecvată pentru măsurare;

— măsurarea;

— calcularea și interpretarea rezultatelor măsurătorilor.

La baza instituirii metodelor de analiză cantitativă stau proprietățile chimice și fizice ale materiei în diferitele ei stări de agregare (formarea de precipitate, obținerea de compuși solubili colorați, degajarea de gaze, absorbția și emanația de radiații ș.a.) și de aceea în funcție de procedeele utilizate pentru măsurarea variațiilor acestor proprietăți apar diverse metode de analiză.

Metodele chimice de analiză cantitativă folosesc, pentru determinare, reacțiile chimice care au loc cu formare de produși stabili. Așa sînt reacțiile de precipitare în analiza gravimetrică, reacțiile de neutralizare, oxido-reducere, precipitare cu formare de complecși, cu formare de substanțe solubile dar greu disociabile în analiza volumetrică.

În analiza cantitativă se aleg deci numai acele reacții care conduc la procese cantitative, adică reacții practic totale. Se consideră o reacție cantitativă acea reacție în urma căreia concentrația în constituentul care se determină, rămasă netransformată este sub limita admisă într-o analiză, limită dată de cele mai multe ori de precizia aparatului cu care se face măsurarea.

Scanned with OKEN Scanner

1

MODURI DE EXPRIMARE A CONCENTRAȚIILOR SOLUȚIILOR

Soluția se definește ca fiind un amestec macroscopic omogen de două sau mai multe substanțe care nu interacționează chimic.

Cu toate că, la dizolvare, nu se observă raporturi de echivalență între substanța dispersată (dizolvată, solvată, solvită) și mediul dispersant (dizolvant solvent), soluțiile nu pot fi considerate ca simple amestecuri mecanice deoarece nu sînt excluse interacțiile ce au loc între particule (asociere, disociere, structură sterică caracteristică ș.a.).

În majoritatea cazurilor, posibilitatea amestecării componentelor ce alcătuiesc soluția este limitată; în aceleași condiții de temperatură și presiune, o anumită cantitate de dizolvant nu poate dizolva decît o anumită cantitate de dizolvat. Soluția în care s-a atins raportul maxim de amestecare a componentelor sale, poartă numele de *soluție saturată.*

Cantitatea maximă de dizolvat conținută în unitatea de volum (de obicei un litru) de soluție, indică solubilitatea substanței în dizolvantul respectiv.

Solubilitatea substanțelor poate fi exprimată în *grame/litru* și în *moli/litru (solubilitate molară).*

Între solubilitate molară S_m și solubilitate în grame S_g există următoarea relație:

$$S_m = \frac{S_g}{M}$$

în care: M este masa moleculară a substanței.

După solubilitatea lor într-un anumit dizolvant, substanțele pot fi ușor solubile ($S_m \geqslant 10^{-2}$ moli/litru), cu solubilitate medie (10^{-2} moli/litru $\geqslant S_m \geqslant 10^{-5}$ moli/litru) și greu solubile sau practic insolubile ($S_m \leqslant 10^{-5}$ moli/litru).

Concentrația soluțiilor se poate exprima în diverse moduri. Un mod simplu de exprimare a concentrației este dat prin cantitățile relative ale componentelor în *unități de masă, în număr de moli* sau *în unități de volum.* Dacă se folosesc unitățile de masă, mărimile corespunzătoare sînt fracțiile de *masă* și *procentele de masă* (care sînt egale cu fracțiile de masă înmulțite cu 100). Atunci cînd se ia ca unitate de măsură un mol de substanță din fiecare component, compoziția soluției poate fi caracterizată prin *fracții molare* sau *prin procente molare.*

În cazul soluțiilor diluate însă, compoziția amestecului (soluției) se exprimă adesea prin diferite unități de concentrație, cu ajutorul cărora se arată canti-

Scanned with OKEN Scanner

tatea relativă din substanța dizolvată. În practica chimiei analitice, se utilizează în special *concentrația volumetrică*, ce exprimă numărul de moli sau de echivalenți-gram ce se găsesc într-un litru de soluție.

1.1. Concentrații frecvente utilizate

Concentrația procentuală (%) reprezintă numărul de grame de substanță dizolvată în 100 grame soluție și se folosește în practica analitică la prepararea soluțiilor ajutătoare; mai rar se utilizează grame substanță la 100 cm^3 soluție sau 1 000 cm^3 soluție. Aceste concentrații sînt aproximative.

Concentrația molară (molaritatea) exprimă numărul de moli de substanță dizolvată într-un litru de soluție. Molaritatea se notează prin m și este egală cu raportul dintre masa de substanță Q existentă într-un litru de soluție și masa moleculară M a substanței dizolvate:

$$m = \frac{Q}{M}$$

Soluțiile molare sînt practice, deoarece la concentrații molare egale, volume egale de soluție conțin același număr de molecule de substanță dizolvată.

Concentrația normală (normalitatea) sau valară este reprezentată prin numărul de echivalenți-gram existenți într-un litru de soluție și se notează cu n.

Cunoscînd cantitatea de substanță Q dintr-un litru de soluție, se poate calcula normalitatea n a acelei soluții, din relația:

$$n = \frac{Q}{E}$$

în care: E este masa echivalentă;
sau:

$$n = \frac{rQ}{M} \quad \text{de unde} \quad n = rm$$

în care:

M — masa moleculară a substanței dizolvate;
r — numărul la care se împarte masa moleculară pentru a obține echivalentul *)

n, m și Q au semnificațiile de mai sus.

Pentru cantități mai mici este mai indicat să se întrebuințeze în locul echivalentului-gram, o mărime de o mie de ori mai mică, așa numitul mili-echivalent-gram (mval) adică masa echivalentă exprimată în miligrame.

Volume egale de soluții de aceiași normalitate sînt echivalente. Normalitatea unei soluții reprezintă nu numai numărul de echivalenți-gram de sub-

* (Numărul de ioni de hidrogen, de oxidrili, de electroni, sau echivalentul acestora).

stanță dizolvată într-un litru de soluție, ci și numărul de echivalenți-gram din orice substanță care reacționează cu acest litru de soluție (și, în mod corespunzător, numărul de miliechivalenți-gram de substanță care reacționează cu un cm³ soluție).

Concentrația exprimată prin titrul soluției T reprezintă numărul de grame de substanță dizolvată într-un cm³ soluție.

$$T = \frac{Q}{1\,000} = \frac{n \cdot E}{1\,000} = \frac{m \cdot M}{1\,000}$$

în care:

Q este cantitatea de substanță dizolvată în 1 000 cm³ soluție;
n — normalitatea;
E — masa echivalentă;
m — molaritatea;
M — masa moleculară exprimată în grame (molul).

Titrul așa cum a fost prezentat mai sus se numește titrul în raport cu reactivul și se mai notează și prin T_R.

În afară de acesta, se mai cunoaște titrul în raport cu substanța ce se determină, care se numește *titrul rațional* și reprezintă numărul de grame de substanță determinată, corespunzătoare unui cm³ soluție titrant. Acest titru se notează de obicei prin $T_{R/S}$, în care R este formula reactivului folosit, iar S formula substanței determinate.

Concentrația molală. Un alt mod de exprimare a concentrației, unde temperatura și presiunea nu influențează, este cel reprezentat prin cantitatea de substanță sau de moli dizolvați în unitatea de masă (în practică de obicei un kg) de dizolvant. Concentrația exprimată prin număr de moli la un kilogram dizolvant se numește *concentrație molală* (R a o u l t sau *molalitate*); cînd se lucrează cu echivalenți se obține *molalitatea echivalentă.*

1.2. Amestecarea și diluarea soluțiilor

Prin diluare cu dizolvant, concentrația unei soluții variază invers proporțional cu volumul. De exemplu, dacă se diluează o soluție, mărindu-i-se volumul de două ori, concentrația ei devine de două ori mai mică. Prin amestecarea mai multor soluții de substanțe diferite, se micșorează concentrația tuturor substanțelor din amestec. Atunci cînd se amestecă soluții ale aceleiași substanțe dar de concentrații diferite, concentrația soluției obținute va fi diferită de concentrația fiecăreia dintre ele și se poate afla prin *regula amestecurilor.* Această regulă este formulată astfel: *cantitățile de soluții care se amestecă sînt invers proporționale cu valorile absolute ale diferențelor dintre concentrațiile lor și concentrația soluției obținute.*

Expresia matematică a acestei reguli se poate deduce în modul următor: se presupune că se amestecă două soluții A și B, de concentrații a, respectiv b, rezultînd o nouă soluție C, de concentrație c.

Considerînd g_A și g_B, cantitățile de soluții inițiale A și B, exprimate în grame (dacă concentrațiile soluțiilor sînt exprimate în procente) sau litri (dacă concentrațiile soluțiilor sînt exprimate în molaritate sau normalitate), se poate scrie:

$$a \cdot g_A + b \cdot g_B = c(g_A + g_B)$$

$$g_A(a-c) = g_B(c-b)$$

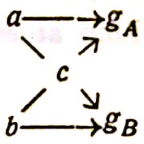
de unde:

$$\frac{g_A}{g_B} = \frac{c-b}{a-c}$$

care este tocmai regula enunțată mai sus.

Această expresie se poate reprezenta, în mod simplu, prin *regula dreptunghiului*. În centrul dreptunghiului se scrie concentrația soluției care trebuie să se prepare, în vîrfurile din stînga se scriu concentrațiile soluțiilor inițiale (concentrația mai mare sus, iar cea mai mică jos), în vîrfurile din dreapta se scriu cantitățile de soluții căutate. Aceste cantități se obțin scăzînd pe diagonală valorile mai mici din cele mai mari.

Schema de rezolvare a unei asemenea probleme, cu ajutorul regulii dreptunghiului, este următoarea:



în care: $g_A = c - b$

$g_B = a - c$.

Probleme

1. Cîte grame de sodă tehnică, ce conține 95% carbonat de sodiu, sînt necesare pentru a prepara 1 000 g soluție 19% ?

R=200 g

2. Cîte grame de sodă caustică și cîte grame de apă sînt necesare pentru a prepara 750 cm^3 soluție 30% (ρ soluție = 1,33 g/cm^3).

R=299,25 g NaOH și 698,25 g apă

3. S-au amestecat 100 cm^3 soluție acid acetic 80% (ρ soluție = =1,07 g/cm^3) cu 50 g apă. Care este concentrația procentuală a soluției obținute;

R=50,95%

4. Să se determine molaritatea și normalitatea unei soluții de borax ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) știind că titrul acestei soluții este $1{,}907 \cdot 10^{-3}$ g borax/cm³.

R = $5 \cdot 10^{-3}$ $m = 10^{-2}$ n

5. Să se determine concentrațiile molară și normală (în reacțiile de neutralizare) ale unei soluții de acid azotic, care conține 25% acid azotic (ρ soluție = 1,147 g/cm³).

R = 4,55 m = 4,55 n

6. Să se calculeze concentrația molară a unei soluții saturate de clorură de argint știind că 250 g apă dizolvă $3{,}75 \cdot 10^{-4}$ g AgCl.

R = $1{,}05 \cdot 10^{-5}$ m

7. Câți cm³ soluție 2n de acid sulfuric se pot prepara din 10 cm³ acid sulfuric 94% (ρ soluție = 1, 83 g/cm³) ?

R = 175,48 cm³.

8. Se dă o soluție care conține 18,231 g acid clorhidric la 1 litru și o soluție care conține 10 g hidroxid de sodiu la 250 cm³ soluție. Care este raportul volumelor ce trebuie amestecate, pentru a obține o soluție neutră ?

R = $V_{HCl}/V_{NaOH} = 2/1$.

9. Pentru neutralizarea a 20 cm³ soluție alcalină s-au consumat 3 cm³ soluție 2 n de acid sulfuric. Care este normalitatea soluției alcaline ? Câți cm³ acid clorhidric 2n ar fi necesari pentru același scop ?

R = $3 \cdot 10^{-1}$ n ; 3 cm³.

10. Pentru neutralizarea unei soluții care conține $9{,}1155 \cdot 10^{-2}$ g acid au fost necesari 5 cm³ soluție alcalină 0,5n. Să se determine echivalentul acidului.

R = 36,462.

11. Solubilitatea amoniacului în condiții normale de presiune și temperatură este de 61 la 10 cm³ apă. Să se exprime concentrația soluției obținute în procente.

R = 31,64%.

Scanned with OKEN Scanner

12. În ce raport trebuie să se amestece o soluție 20% hidroxid de sodiu cu o soluție 5% din același hidroxid, pentru a obține o soluție 10% ?

R= $\frac{1}{2}$ (părți greutate).

13. Cîte grame soluție 46% și 10% de acid sulfuric sînt necesare pentru a obține prin amestecare 500 cm^3 soluție acid sulfuric 20% ($\rho = 1{,}14\ g/cm^3$) ?

R= 158,33 g soluție 46% și 411,67 g soluție 10%.

14. S-au amestecat 10 cm^3 soluție 0,5 m clorură de sodiu, cu 5 cm^3 soluție 1,5 *m* clorură de potasiu. Care este concentrația fiecărei substanțe în amestecul obținut ?

R= 0,33 *m* și 0,50 *m*.

15. Cîtă apă trebuie să se adauge la 1 000 cm^3 soluție amoniac 25% ($\rho = 0{,}91\ g/cm^3$) pentru a se obține o soluție 10% ? Cîți cm^3 din această soluție se vor obține ?

R= 1 365 g apă ; 2 365 cm^3

Indiferent de mărimile care se măsoară, într-o analiză chimică este necesar ca măsurătorile să se facă cît mai exact, deoarece oricare ar fi metoda de analiză folosită într-o determinare, rezultatul trebuie astfel prezentat încît el să ofere o imagine cît mai fidelă asupra valorii mărimii determinate.

Fiecare metodă de analiză constituie un ansamblu al unui şir de operaţi (dizolvare, precipitare, filtrare, cîntărire, măsurători la diverse alte aparate ş.a.) pentru efectuarea cărora se foloseşte o aparatură specială, diferiţi reactivi şi materiale auxiliare, care pot introduce în analiză o serie de erori.

Pentru a trage cele mai juste concluzii, din rezultatele obţinute în urma măsurătorilor analitice, necesare unei interpretări corecte a diverselor fenomene studiate, chimistul analist trebuie să-şi însuşească metodele adecvate pentru evaluarea datelor experimentale, metode ce se bazează pe concepte matematice. În cadrul acestei cărţi se vor prezenta numai unele concluzii ale statisticii şi calculului probabilităţilor precum şi modul cum pot fi folosite de către chimişti cu scopul de a obţine maximum de informaţii dintr-un număr redus de date.

2.1. Clasificarea erorilor

Erorile se pot clasifica luînd drept criterii : cauzele care le produc, modul de exprimare şi modul de calcul.

După cauze, toate erorile pot fi împărţite în două grupe mari : *erori sistematice* (determinate sau permanente) şi *erori întîmplătoare* (accidentale sau temporare).

Multe laboratoare obişnuiesc să împartă erorile, avînd la baza clasificării acelaşi parametru, în : *erori de metodă* şi *erori de reproductibilitate*. Prima dintre aceste grupe este asociată cu erorile sistematice şi cea de a doua grupă cu erorile întîmplătoare.

Scanned with OKEN Scanner

2.1.1. Erori sistematice

Erorile sistematice sînt acelea care au cauze permanente ce pot fi cunoscute. Cauzele fiind permanente, erorile se repetă în toate determinările, astfel cauza poate fi descoperită şi înlăturată, evitînd în felul acesta greşeala.

Din grupa erorilor sistematice fac parte:

— erori care depind de metoda de analiză întrebuinţată. Acestea pot proveni: dintr-o anumită solubilitate a precipitatului, reacţii care nu se produc total, reacţii secundare şi fenomene fizico-chimice secundare de adsorbţie, caracterul higroscopic al unor produşi, precipitarea ionilor străini, precipitare întîrziată, pierderi prin descompunere sau volatilizare la calcinare ş.a.;

— erori care depind de aparate şi manipularea lor: aparat defect, calibrarea sau etalonarea greşită a vaselor şi aparatelor, necunoaşterea manevrării aparatelor şi altele;

— erori datorite impurificării soluţiilor, prin atacarea materialului (sticlă, porţelan) din care sînt confecţionate vasele în care sînt păstrate, adsorbţia pe suprafaţa internă atacată a vaselor ş.a.;

— erori care depind de tehnica executării analizei: nerespectarea regulilor de lucru (precipitare incorectă, aşezare nereglementară a creuzetului la calcinare, lăsarea soluţiilor neacoperite şi impurificarea lor, citirea incorectă la biuretă ş.a.).

Erorile sistematice se repetă în toate determinările, avînd acelaşi semn şi aproximativ aceeaşi mărime şi, de aceea, ele pot fi prevăzute şi în felul acesta micşorate sau chiar înlăturate prin luarea de precauţii corespunzătoare.

2.1.2. Erori întîmplătoare.

Erorile întîmplătoare sau de reproductibilitate (pentru că de mărimea lor depinde reproductibilitatea unei analize), nu apar datorită unor cauze constante, ci sînt urmarea unor cauze variabile şi de aceea la măsurări repetate se pot schimba atît ca mărime cît şi ca semn. Ele nu pot fi apreciate din timp şi apar datorită condiţiilor specifice în care se execută determinarea ca:

— variaţia factorilor mediului extern (fluctuaţii de temperatură, presiune, umiditate), datorită imperfecţiunii organelor senzoriale, impurificărilor accidentale, neatenţiei în timpul lucrului, vibraţiilor în timpul citirii la aparate ş.a.

2.1.3. Exactitate şi precizie.

În discuţiile obişnuite, termenii exactitate şi precizie sînt folosiţi cu înţeles sinonim; însă atunci cînd aceşti termeni sînt aplicaţi unor date ştiinţifice este necesar să se facă distincţie între ei. Un rezultat exact este acela care concordă cu valoarea adevărată a mărimii măsurate. Precizia se referă la concordanţa între rezultatele experimentale a unui grup de măsurători. Mărimea

Scanned with OKEN Scanner

erorilor sistematice determină gradul *exactității* rezultatului iar mărimea erorilor accidentale determină *precizia* lui. Cu cît valorile erorilor sistematice sînt mai mici, cu atît rezultatul este mai exact și cu cît rezultatele mai multor determinări sînt mai apropiate între ele, cu atît precizia este mai mare.

Se poate vedea ușor, că un grad mare de precizie nu demonstrează exactitatea analizei. De exemplu, se determină gravimetric un ion printr-o reacție de precipitare cu un anumit reactiv adecvat, dar care, în același timp, formează un precipitat și cu un alt ion existent în soluție. Dacă se fac mai multe determinări și se observă că rezultatele diferă foarte puțin între ele (să zicem deloc), precizia este mare, nu au existat erori întîmplătoare. Rezultatul nu este totuși exact, deoarece eroarea sistematică, datorită antrenării ionului străin la precipitare va influența toate determinările în egală măsură și cu toată concordanța bună a rezultatelor, ele sînt cu totul incorecte.

Prin urmare, exactitatea unui rezultat analitic poate fi stabilit din precizie, numai în absența erorilor sistematice.

Totuși, fără să se supraevalueze importanța preciziei, nu trebuie să se uite că o precizie bună arată absența unor erori accidentale considerabile în analiză

2.1.4. Erori absolute și erori relative

Erorile în determinările cantitative pot fi clasificate după modul de exprimare în: erori absolute și erori relative.

Eroarea absolută a unei determinări e_a reprezintă diferența dintre rezultatul experimental X și valoarea reală A, sau în cazul cînd nu se cunoaște adevărata valoare, se ia fie cel mai sigur rezultat sau, de cele mai multe ori, media determinărilor $\overline{X}$.

$$e_a = X - \overline{X}\ (A). \qquad (1)$$

Deoarece această eroare se exprimă în valoare absolută, tot așa de bine se poate calcula și invers, făcînd diferența între valoarea reală sau medie și valoarea unei determinări.

Se presupune, de exemplu, că într-o analiză gravimetrică a unui minereu ce conține fier, s-a găsit că acest metal este conținut în proporție de 15,87%. Dacă se cunoaște că fierul în acest material reprezintă, de exemplu, 15,80%, eroarea absolută, e_a, va fi: 0,07%. În cazul necunoașterii valorii reale, se fac mai multe determinări, de exemplu trei, care conduc la următoarele rezultate: $X_1 = 15{,}84\%$; $X_2 = 15{,}92\%$ și $X_3 = 15{,}73\%$. Rezultatul mediu este: 15,83% obținut din media aritmetică a valorilor celor trei determinări. S-a constatat experimental că valoarea medie a determinărilor este cea mai apropiată de valoarea reală și atunci cînd ea rezultă dintr-un număr foarte mare de determinări (medie generalizată) se apropie foarte mult de rezultatul real. În cazul folosirii mediei aritmetice a celor trei rezultate, erorile absolute pentru cele trei determinări sînt:

$$e_{a_1} = 15{,}84 - 15{,}83 = 0{,}01\ \%\ ; \quad e_{a_2} = 15{,}92 - 15{,}83 = 0{,}09\ \%\ ;$$

$$e_{a_3} = 15{,}73 - 15{,}83 = -0{,}10\ \%.$$

Considerarea valorilor absolute ale erorilor nu este întotdeauna suficientă deoarece aceste valori nu sînt legate de valoarea absolută a mărimii determinate și, de aceea, se recurge la determinarea erorilor relative.

Eroarea relativă a determinării e_r este dată de raportul dintre valoarea erorii absolute a unei determinări și valoarea reală a mărimii ce se măsoară sau media determinărilor. De obicei e_r se exprimă în procente, $e_r\%$ și va fi dată de e_r înmulțită cu 100.

$$e_r\,\% = \frac{e_a}{A\,(\bar{X})} \cdot 100.$$

Dacă se folosește exemplul de mai sus, atunci în primul caz:

$$e_r\,\% = \frac{0{,}07}{15{,}80} \cdot 100 = 0{,}44$$

iar dacă nu se cunoaște valoarea reală, atunci pentru fiecare determinare, eroarea relativă procentuală este:

$$e_{r_1}\% = \frac{0{,}01}{15{,}83} \cdot 100 = 0{,}06$$

$$e_{r_2}\% = \frac{0{,}09}{15{,}83} \cdot 100 = 0{,}56$$

$$e_{r_3}\% = \frac{0{,}10}{15{,}83} \cdot 100 = 0{,}60.$$

Pentru o mărime dată a erorii absolute la o valoare reală A sau o medie a determinărilor $\bar{X}$ mai mare, corespunde o eroare relativă mai mică.

2.2. Calculul erorilor

Într-o analiză cantitativă se cere ca rezultatul prezentat să corespundă valorii reale a mărimii determinate și pentru aceasta este necesar să fie înlăturate erorile ce intervin în efectuarea analizei.

Din cele două grupe de erori (sistematice și întîmplătoare) erorile sistematice se pot înlătura deoarece au cauze cunoscute sau care pot fi cunoscute. Erorile accidentale, însă, fiind provocate de cauze necunoscute, rămîn în determinare și fac ca rezultatul acesteia să se abată de la valoarea reală. Pentru a prezenta totuși un rezultat cît mai apropiat de cel adevărat, se trece la corectarea lui. Corectarea rezultatului necesită însă cunoașterea valorii reale a erorii absolute, care în realitate nu se poate ști dar se poate calcula o eroare absolută cît mai apropiată de eroarea absolută reală.

În acest scop, se aplică asupra erorilor absolute accidentale calculul statistic matematic care permite prezentarea rezultatului unei analize chimice într-o

Scanned with OKEN Scanner

formă corespunzătoare și, deasemenea, dă posibilitatea verificării rezultatelor obținute.

Curba normală a erorilor sau curba lui Gauss. Fie o mărime A, asupra căreia se presupune că se fac o infinitate de măsurători; se vor găsi astfel o infinitate de valori X_i (populație infinită). Se poate trasa curba frecvenței, luînd în abscisă valorile experimentale X_i, iar în ordonată frecvențele (adică numărul de măsurători cuprins în intervalul $X_i \pm \Delta X$) (fig. 1.). Această curbă este reprezentarea grafică a unei bine cunoscute funcții matematice, de forma :

$$y = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-(X-\mu)^2/2\sigma^2} \qquad (2)$$

în care :

y este frecvența relativă a unei anumite valori X;

μ — media unei populații infinite, care în lipsa erorilor sistematice se poate considera chiar valoarea reală a mărimii determinate;

σ — deviația standard, (distanța pe orizontală de la cele două puncte de inflexiune ale curbei la dreapta perpendiculară pe abscisă corespunzătoare valorii medii). Valoarea lui σ caracterizează dispersia măsurătorilor și siguranța metodei;

π — constantă=3,14;

$(X-\mu)$ — reprezintă gradul pînă la care valoarea individuală X deviază de la medie;

e — baza logaritmilor naturali.

Cercetînd aria de sub curbă se poate vedea că aproximativ 68,26% din toate valorile unei populații infinite sînt cuprinse între $\mu \pm \sigma$; intervalul $\mu \pm 2\sigma$ include în jur de 95% din valori; iar între $\mu - 3\sigma$ și $\mu + 3\sigma$ se găsesc aproape toate valorile (99,74%).

În practică se lucrează cu un număr finit de date. În cazul unei populații finite, dacă valorile erorilor întîmplătoare sînt mici și independente unele de altele și de asemenea dacă valorile măsurătorilor sînt dispuse de o parte și de alta a valorii medii cu aceiași probabilitate, atunci se poate spune că frecvența valorilor corespunde unei distribuții normale, reprezentarea ei fiind tot o curbă gaussiană.

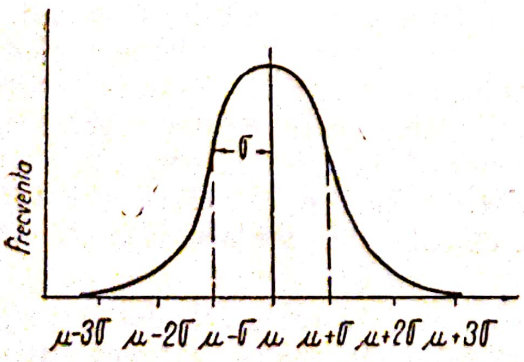


Fig. 1. Curba lui Gauss

Se va nota media unui număr finit n de valori X_i prin $\overline{X}$, iar abaterea (eroarea absolută) corespunzătoare lui σ din populația infinită prin e_a. Firește $\overline{X}$ se apropie de μ și e_a de σ atunci cînd n tinde către infinit.

Tendința centrală a unui grup de rezultate este acea valoare în jurul căreia tind să se strîngă rezultatele indivi-

duale. Ca tendință centrală în cazul unei populații finite se ia $\overline{X}$ care se calculează făcînd media aritmetică a rezultatelor individuale:

$$\overline{X} = \frac{X_1 + X_2 + X_3 + \ldots + X_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} X_i}{n}. \tag{3}$$

Se poate arăta că media a n rezultate este de $\sqrt{n}$ ori mai demnă de încredere decît oricare dintre rezultatele individuale.

Erorile accidentale (deviațiile, abaterile) se pot clasifica după modul de calcul în: *eroarea unei determinări, eroarea medie, eroarea medie pătratică a unui rezultat* și *eroarea medie pătratică a mediilor.*

Eroarea unei determinări este exprimată, după cum s-a arătat prin relația (1).

Pentru caracterizarea preciziei întregului număr de determinări se calculează valoarea medie a erorilor absolute a întregului șir de măsurători. În cazul cel mai simplu, *eroarea medie* poate fi considerată ca fiind media aritmetică a erorilor absolute a determinărilor individuale:

$$\bar{e}_a = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} e_{ai}}{n} \tag{4}$$

Pentru mărirea preciziei se obișnuiește să se calculeze *erorile medii pătratice.* La calcularea erorilor medii pătratice se evită, în primul rînd, influența semnului prin ridicarea la pătrat, iar în al doilea rînd, se arată rolul erorilor în determinările care dau rezultate mult diferite de valoarea medie a mărimii măsurate.

Eroarea medie pătratică a unui rezultat este dată de relația:

$$\bar{e}_{a_m} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} e_{a_i}^2}{n-1}} \tag{5}$$

în care:

$n-1$ este numărul gradelor de libertate adică numărul determinărilor independente.

Această eroare caracterizează *precizia unui rezultat.*

Dacă se efectuează mai multe grupuri de măsurători și se calculează valorile medii ale grupurilor, aceste valori sînt dispuse și ele (într-o distribuție normală) în jurul valorii medii a acestor medii, după o nouă curbă Gauss. În acest caz, *eroarea medie pătratică a mediilor* se va calcula în modul următor:

$$\bar{e}_{a_M} = \frac{\bar{e}_{a_m}}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} e_{ai}^2}{n(n-1)}} \tag{6}$$

Scanned with OKEN Scanner

Eroarea medie pătratică a mediilor caracterizează *precizia unei metode.* Ca și în cazurile precedente, precizia va fi cu atît mai mare cu cît această eroare va avea o valoare mai mică, deci dacă determinările au valori apropiate între ele.

Factorul t. Acest parametru t caracterizează limita de siguranță, fiind definit prin expresia:

$$\pm t=(\overline{X}-\mu)\frac{\sqrt{n}}{\bar{e}_{a_m}}. \tag{7}$$

În tabelul I sînt date valorile lui t pentru diferite grade de libertate și pentru probabilitățile de 95% și 99%.

Tabelul I

Valorile lui t în funcție de numărul gradelor de libertate pentru probabilitățile de 95% și 99%

$n-1$	1	2	3	4	5	6	7	8	10	20	∞
t (95 %)	12,70	4,30	3,18	2,78	2,57	2,45	2,37	2,31	2,23	2,09	2,00
t (99 %)	63,60	9,93	5,84	4,60	4,03	3,71	3,50	3,36	3,17	2,85	2,60

Din acest tabel se poate observa că pentru un număr de măsurători mai mare de 20, valorile lui t sînt aproximativ aceleași ca și pentru un număr infinit de măsurători.

Gradele de libertate în prezenta conexiune sînt cu 1 mai puține decît numărul determinărilor n. În anumite condiții, de $\overline{X}$ și $\bar{e}_{a_m}$ determinate, numai $n-1$ determinări individuale pot să varieze, ultima dintre ele fiind fixată de valoarea lui $\overline{X}$ și de celelalte valori X_i.

Probabilitatea P se definește ca fiind raportul dintre numărul de cazuri favorabile și numărul total de cazuri posibile.

Intervalul de siguranță al mediei. Prin rearanjarea ecuației (7) se obține așa numitul *interval de siguranță sau de certitudine al mediei*:

$$\mu=\overline{X}\pm t\frac{\bar{e}_{a_m}}{\sqrt{n}}. \tag{8}$$

Așa după cum reiese din această expresie, intervalul de siguranță prezintă limitele de o parte și de alta a lui $\overline{X}$, între care se poate afla μ (media populației infinite). Tot așa de bine se poate spune că în acest interval se poate găsi A (valoarea reală) deoarece μ se poate asimila cu A.

Prezentarea rezultatelor. În unele cazuri rezultatul analizei nu trebuie să fie cunoscut decît cu o oarecare precizie care se fixează a priori; de exemplu în practică, uneori nu este nevoie ca rezultatul să fie mai bun decît ±1% (eroare

relativă) adică este suficient ca intervalul de siguranță al mărimii măsurate să fie inferior sau egal cu 2%. În aceste cazuri se alege de obicei o metodă, sau mai bine, se pune la punct o metodă, în așa fel în cît măsurătorile făcute să comporte o limită de siguranță inferioară limitei fixate dinainte. În alte cazuri însă, metodele existente nu îndeplinesc această condiție și de aceea este necesar să se aplice calculul statistic asupra rezultatelor experimentale. Rezultatele analizei se prezintă deci cu limitele de siguranță corespunzătoare. De exemplu: 25,75% ±0,10% (eroare absolută) prezintă un rezultat cu aproximativ 0,40% (eroare relativă). Ultima dintre cifrele rezultatului poartă incertitudinea.

Metodele statistice și-au găsit o serie de aplicații în chimia analitică pentru că, calculul statistic realizează un control asupra exactității determinărilor. Așa se pot detecta erorile sistematice constante, se poate controla precizia a două serii de măsurători utilizînd metode diferite de analiză, ș.a. Există și alte aplicații cum ar fi de exemplu problemele luării probelor, stabilirea graficelor de control ș.a.

2.3. Aplicații practice la calculul erorilor

Aprecierea unei metode după rezultatele obținute pe probe cu un conținut cunoscut într-un anumit constituent. Presupunîndu-se că se analizează un material, ce conține 56,21% dintr-un anumit ion și făcîndu-se patru determinări, se obțin următoarele rezultate:

$$X_1 = 56{,}33\% \qquad X_3 = 56{,}08\%$$

$$X_2 = 56{,}10\% \qquad X_4 = 56{,}45\%$$

$$\overline{X} = \frac{56{,}33+56{,}10+56{,}08+56{,}45}{4} = 56{,}24\ \%\ .$$

O verificare imediată prin care se poate arăta că valoarea medie a fost calculată corect se face prin însumarea erorilor determinărilor. Rezultatul este zero sau foarte puțin diferit de zero, atunci cînd în determinări nu intervin erori sistematice.

$$e_{a_1} = +\,0{,}09\% \qquad e_{a_3} = -0{,}16\%$$

$$e_{a_2} = -0{,}14\% \qquad e_{a_4} = +0{,}21\%$$

$$+\,0{,}09 - 0{,}14 - 0{,}16 + 0{,}21 = 0$$

$$\overline{e}_a = \frac{9\cdot10^{-2}+14\cdot10^{-2}+16\cdot10^{-2}+21\cdot10^{-2}}{4} = 0{,}15\ \%$$

$$\overline{e}_{a_m} = \sqrt{\frac{81\cdot10^{-4}+196\cdot10^{-4}+256\cdot10^{-4}+441\cdot10^{-4}}{3}} = 0{,}18\%$$

$$\overline{e}_{a_M} = \sqrt{\frac{81\cdot10^{-4}+196\cdot10^{-4}+256\cdot10^{-4}+441\cdot10^{-4}}{4\cdot3}} = 0{,}09\%$$

Rezultatul poate fi prezentat sub forma:

$$(A) = 56{,}24\% \pm 0{,}09\%$$

Pentru a calcula intervalul de siguranță, pentru o anumită probabilitate (de exemplu 95%), trebuie să se cunoască valoarea lui t pentru trei grade de libertate. Această valoare se ia din tabel.

Pentru $P=95\%$ și $k=3$, $t=3{,}2$ atunci:

$$t \cdot (\overline{e}_{aM}) = 3{,}2 \cdot 0{,}09 = 0{,}29$$

intervalul de siguranță va fi:

$$56{,}24\% - 0{,}29\% < \mu\,(A) < 56{,}24\% + 0{,}29\%$$

Valoarea adevărată $A=56{,}21\%$ este cuprinsă în acest domeniu de siguranță ceea ce demonstrează că în determinările efectuate au existat numai erori accidentale.

Dacă rezultatele determinărilor ar fi condus la un interval de certitudine în care valoarea A s-ar fi aflat în afara domeniului, înseamnă că în analiză există erori sistematice sau erori întîmplătoare foarte mari.

Compararea a două medii (proba t). Pentru determinarea conținutului unui constituent dintr-un material se utilizează, de exemplu, probe din două părți diferite ale materialului, obținîndu-se două serii de rezultate. Din cele n_I rezultate, ce aparțin primei serii, se calculează media $\overline{X}_I$. A doua serie de determinări cuprinde n_{II} rezultate cu media $\overline{X}_{II}$. Se pune întrebarea dacă diferența între cele două medii $\overline{X}_I$ și $\overline{X}_{II}$ se datorește unor erori întîmplătoare sau cele două serii de probe nu au un conținut identic în constituentul analizat. Pentru rezolvarea acestei probleme se face aproximarea statistică denumită *ipoteza nulă* care constă în presupunerea că toate rezultatele fac parte din aceiași populație.

În cazul verificării acestei ipoteze înseamnă că diferența celor două medii se datorește unor cauze aleatorii iar în cazul neverificării ei, diferențele rezultă dintr-o diferență în procentajul componentului în cele două serii de determinări.

P r o b a t verifică ipoteza nulă, putînd să furnizeze un răspuns (da sau nu) cu o anumită probabilitate.

Procedeul este următorul: se presupune că s-au făcut cinci determinări în prima serie și patru în a doua serie, obținîndu-se următoarele rezultate:

Seria I

$X_1=26{,}54 \quad e_{a_1}=0{,}06$
$X_2=26{,}63 \quad e_{a_2}=0{,}03$
$X_3=26{,}76 \quad e_{a_3}=0{,}16$
$X_4=26{,}90 \quad e_{a_4}=0{,}30$
$X_5=26{,}17 \quad e_{a_5}=0{,}43$

$X_I=26{,}60 \quad e_{a_{m(I)}}=0{,}28$

Seria II

$X_1=25{,}05 \quad e_{a_1}=0{,}95$
$X_2=25{,}66 \quad e_{a_2}=0{,}34$
$X_3=26{,}24 \quad e_{a_3}=0{,}24$
$X_4=27{,}05 \quad e_{a_4}=1{,}05$

$X_{II}=26{,}00 \quad e_{a_{m(II)}}=0{,}85.$

Din datele obținute se calculează t:

$$t = \frac{\bar{X}_I - \bar{X}_{II}}{\bar{e}_{a_m}} \cdot \sqrt{\frac{n_I \cdot n_{II}}{n_I + n_{II}}}$$

iar

$$\bar{e}_{a_m} = \sqrt{\frac{\bar{e}^2_{a_{m\,(I)}}(n_I - 1) + \bar{e}^2_{a_{m\,(II)}} \cdot (n_{II} - 1)}{n_I + n_{II} - 2}} = 0{,}60$$

$$t = \frac{26{,}60 - 26{,}00}{0{,}60} \cdot 1{,}50 = 1{,}50.$$

Se compară t obținut cu cel din tabel pentru 7 grade de libertate ($n_I + n_{II} - 2$) și pentru o anumită probabilitate. Dacă valoarea din tabel este mai mare decît t calculat din date experimentale (exemplul arătat), ipoteza nulă este verificată, adică $\bar{X}_I$ și $\bar{X}_{II}$ sînt aceleași cu o anumită probabilitate. Cînd valoarea t din tabel este mai mică decît t calculat, atunci aceasta arată că ipoteza nulă este incorectă și se încearcă o explicație. În cazul de față, așa cum s-a pus problema, explicația este dată printr-un procentaj diferit în constituent a celor două serii de probe.

Compararea erorilor medii pătratice (proba F). Prin această probă se poate controla precizia măsurătorilor obținute prin două metode diferite: de fapt acest control se poate face și cu ajutorul probei t. Dacă s-au obținut două serii de măsurători la care corespund erorile medii pătratice $\bar{e}_{a_{m\,(I)}}$ și $\bar{e}_{a_{m(II)}}$ se cere să se afle dacă una din cele două serii de rezultate este mai dispersată decît cealaltă, deci dacă una din cele două metode (două aparate, doi analiști ș.a.) este mai precisă decît cealaltă sau din contră diferența între $\bar{e}_{a_{m.(I)}}$ și $\bar{e}_{a_{m\,(II)}}$ se datorește erorilor întîmplătoare.

Rezultatele obținute în cele două cazuri se presupun că sînt următoarele:

Seria I	*Seria II*
$\bar{X}_I = 1{,}72$; $\bar{e}_{a_{m(I)}} = 0{,}024$	$\bar{X}_{II} = 1{,}76$; $\bar{e}_{a_{m\,(II)}} = 0{,}052$
$n_I = 5$	$n_{II} = 4$.

Pentru controlul preciziei celor două serii de rezultate adică pentru a vedea dacă cele două erori medii pătratice sînt mult diferite se calculează factorul F:

$$F = \frac{\bar{e}^2_{a_{m(II)}}}{\bar{e}^2_{a_{m\,(I)}}} = 4{,}70$$

(Prin convenție se ia la numărător termenul cel mai mare pentru a avea $F > 1$).

Tabelul II

Valorile lui F în funcție de gradele de libertate pentru probabilitatea de 95%

$n-1$ pentru $\bar{e}_{a_m}$ mai mici	$n-1$	pentru $\bar{e}_{a_m}$ mai mari					
		3	4	5	6	10	20
	3	9,28	9,12	9,01	8,94	8,79	8,66
	4	6,59	6,39	6,26	6,16	5,96	5,80
	5	5,41	5,19	5,05	4,95	4,74	4,56
	6	4,76	4,53	4,39	4,28	4,06	3,87
	10	3,71	3,48	3,33	3,22	2,98	2,77
	20	3,10	2,87	2,71	2,60	2,35	2,12

Se compară F obținut cu cel existent în tabelul II pentru numărul gradelor de libertate ale celor două serii de rezultate (în cazul prezent 4 și 3). și pentru o anumită probabilitate (95%). F-ul din tabel este 6,59 iar F-ul calculat este 4,70 ceea ce demonstrează că măsurătorile aparțin aceleiași populații cu o probabilitate de 95% și deci nu se poate afirma că cele două metode prezintă precizii diferite.

Cîteodată prezintă interes *compararea a două rezultate, dintre* care *unul este considerat, a priori, ca fiind mai sigur.* Un exemplu poate fi compararea mediei valorilor lui $\overline{X}_t$ obținute din mai multe determinări executate pe un material, prin metode diferite, cu o valoare certificată de Biroul de Standarde. În acest caz valoarea dată de Birou este considerată media unei populații infinite adică μ din relația din care se calculează t, iar $\overline{X}$, n și $\bar{e}_{a_m}$ (din aceeași relație) se obțin din date analitice.

Dacă valoarea t calculată este mai mare decît cea din tabel pentru $n-1$ grade de libertate și probabilitatea dorită atunci metoda utilizată dă o valoare medie semnificativ diferită de valoarea dată de Biroul de Standarde; pentru un t calculat mai mic decît t-ul corespunzător din tabel, diferențele între valorile medii vor fi atribuite numai întîmplării.

2.4. Cifre semnificative și reguli de calcul

Cifre semnificative. La efectuarea calculului pornind de la datele experimentale obținute într-o analiză, o mare importanță o prezintă cunoașterea cifrelor semnificative ale unui număr. Se consideră *cifre semnificative* toate zecimalele sigure ale numărului, plus una care conține oarecare incertitudine. De exemplu,

Scanned with OKEN Scanner

la cîntărirea unui obiect la o balanță analitică, cifrele 13,824 pot fi obținute cu certitudine iar cifra a patra după virgulă este evaluată prin citirea cu ajutorul acului indicator sau a unui vernier și cîntărirea finală să presupunem că este 13,8247. Ultima cifră este nesigură. În cazul acesta toate cele șase cifre ale numărului sînt cifre semnificative. În exprimarea datelor analitice trebuie folosite numai cifrele semnificative, altfel utilizarea unui număr mai mic sau mai mare de cifre conduce la concluzii eronate în legătură cu exactitatea datelor experimentale. Dacă un volum este prezentat sub forma 2,432 cm^3, aceasta înseamnă că gradațiile biuretei au fost făcute în intervale de 0,01 cm^3, iar a treia zecimală a fost apreciată prin citirea între două diviziuni. Același volum dacă se citește la o biuretă gradată în intervale corespunzătoare la 0,10 cm^3, se va scrie numai cu două zecimale, adică 2,43 cm^3.

Cifra zero poate sau nu poate să fie o cifră semnificativă; aceasta depinde de funcția sa în număr. De exemplu un volum citit la o biuretă este 20,07 cm^3; aici amîndouă zero-urile sînt măsurate și prin urmare sînt cifre semnificative iar numărul conține patru cifre semnificative. Dacă se presupune că acest volum este măsurat în litri, adică 0,02007 l, numărul cifrelor semnificative este tot patru, cele două zero-uri dinaintea lui 2 sînt nesemnificative.

La utilizarea zero-urilor terminale se pot introduce uneori confuzii în ceeace privește numărul cifrelor semnificative; de exemplu, o cîntărire de 31,0 mg dacă s-ar scrie sub forma 31.000 μg, ultimile două zero-uri nu sînt cifre semnificative și de aceea este indicat să se scrie $31{,}0 \cdot 10^3$ μg.

Reguli de calcul. Pentru prezentarea unui rezultat cu precizia indicată de aparatul cu care s-a făcut măsurarea, este necesar ca la efectuarea calculelor să se respecte mai multe reguli, dintre care enunțăm pe cele mai importante.

— în expresia valorii numerice a unei cantități măsurate se reține numai o cifră nesigură. Incertitudinea ultimei cifre este în general considerată de ± 1, dacă nu se specifică precizia incertitudinii;

— la rotunjirea numerelor, ultima cifră semnificativă este mărită cu 1 dacă cifra următoare este 5 sau mai mare. În cazul cînd cifra existentă după cifra semnificativă este mai mică decît 5 nu se mai adaugă nimic la cifra semnificativă; de exmplu 5,78 devine 5,8 și 5,74 devine 5,7 cînd rotunjirea se face la două cifre semnificative;

— la adunare sau scădere se opresc un număr de zecimale egal cu numărul de zecimale cel mai mic. Astfel $20{,}1+1{,}42+0{,}474$ va deveni: $20{,}1+1{,}4+0{,}5$; iar suma este 22,0.

Rotunjirea s-ar putea face și după ce s-a efectuat operația, dar așa s-ar executa un calcul mai greu, care nu este necesar;

— la înmulțire și împărțire se rețin, atît la fiecare factor cît și la rezultat, un număr de cifre semnificative ce va indica o incertitudine relativă care să nu fie mai mare decît cea a factorului cu cea mai mare incertitudine relativă. De notat este faptul că se ține cont mai degrabă de precizia datelor decît de numărul cifrelor semnificative. Se consideră următorul exemplu: calcularea procentajului în fier dintr-o probă de carbonat cu un conținut cunoscut în

Scanned with OKEN Scanner

fier. Din măsurători experimentale (masa atomică a fierului, cantitatea de oxid de fier obținută, masa probei, masa moleculară a oxidului de fier) se poate calcula;

$$Fe\ \% = \frac{2 \cdot 55{,}847 \cdot 0{,}1027}{0{,}2473 \cdot 159{,}69193} \cdot 100 = 29{,}039106$$

Considerînd, în concordanță cu prima regulă, o incertitudine de 1 la ultima cifră a fiecărui număr vor rezulta următoarele incertitudini relative: 1 la 55 847; 1 la 1 027; 1 la 2 473 și 1 la 15 969 193. Numerele 2 și 100 nu prezintă incertitudine și de aceea uneori aceste numere sînt denumite *numere de calcul.* După cum se vede, termenul cu cea mai mare incertitudine relativă (aproximativ 0,1%) este 0,1027 și de aceea are prioritate în operațiile de înmulțire și împărțire care se efectuează. Ceilalți termeni pot fi rontunjiți dar numai în așa fel încît nici unul să nu aibă o incertitudine mai mare de 0,1%. Calcularea procentajului în fier se va face astfel:

$$Fe\ \% = \frac{2 \cdot 55{,}8 \cdot 0{,}1027}{0{,}2473 \cdot 159{,}7} \cdot 100 = 29{,}01802.$$

Pentru ca incertitudinea rezultatului să nu fie mai mare decît 0,1% se va face rotunjirea la 29,02.

Se pot folosi termenii așa cum sînt ei, iar rotunjirea să se facă la sfîrșit, dar aceasta conduce prin înmulțire și împărțire la zecimale care nu sînt necesare. Se notează că la adunare și scădere incertitudinile absolute sînt transmise direct în rezultat, însă la înmulțire și împărțire se transmit direct în rezultat numai incertitudinile relative și de aceea rezultatul final trebuie astfel exprimat încît să aibă pe cît posibil aceeași incertitudine relativă.

Se remarcă de asemenea că, criteriul luat pentru rotunjirea unui rezultat într-o înmulțire sau într-o împărțire este incertitudinea relativă și nu numărul cifrelor semnificative, de exemplu, rezultatele 9,99% și 10,01%, fiecare implică o incertitudine relativă de aproximativ 0,1% cu toate că primul număr conține trei cifre semnificative iar al doilea patru.

Probleme

1. S-au făcut trei determinări pentru a găsi conținutul procentual în aluminiu dintr-un silicat și s-au obținut următoarele rezultate: 5,78%, 5,64% și 5,70%. Făcînd media acestor rezultate s-a obținut valoarea 5,7066%. Să se răspundă dacă este scris corect rezultatul. Cum trebuie să se scrie rezultatul mediu!

R=Nu este scris corect; 5,71%.

2. Care este eroarea procentuală la rotunjirea masei atomice a sulfului de la 32,066 la 32,07 și la 32,1?

R=0,012%; 0,10%.

Scanned with OKEN Scanner

3. La determinarea nichelului dintr-un oțel care conține aproximativ 0,09% nichel, s-au cîntărit probe de cîte 7,3 g cu o exactitate de 0,1mg. Să se determine dacă este suficientă această exactitate la cîntărire, admițînd că la analiză se poate pierde pînă la 3% nichel.

R=Este suficientă

4. O probă de 0,3269 g zinc s-a dizolvat în acid clorhidric și s-au preparat la balon cotat 1 000 cm^3 soluție. Care trebuie să fie exactitatea la măsurarea volumului soluției pentru ca să corespundă exactității la cîntărirea probei ($\pm$0,0002 g) ?

R=0,6 cm^3.

5. Măsurătorile repetate ale volumului unei soluții, necesar pentru a reacționa cu una și aceiași cantitate de substanță analizată, au dat următoarele rezultate:
25,24; 25,20; 25,26; 25,27; 25,28 cm^3. Să se găsească limita de siguranță pentru P egal cu 99%.

R=25,19<A<25,31.

6. La determinarea fierului în probe paralele s-au obținut următoarele cantități de Fe_2O_3: 0,1685 g; 0,1696 g; 0,1706 g; 0,1703 g; 0,1697 g; 0,1713 g.

Să se calculeze valoarea medie a determinărilor și eroarea medie patratică a mediei. Să se exprime rezultatul pentru probabilitatea de 95%.

R=0,1700 g; $4\cdot10^{-4}$; 0,1690<A<0,1710.

7. Doi chimiști, analizînd soluții care conțin molibden, au obținut, în probe paralele, următoarele, cantități de molibden:
I: 0,0287 g; 0,0284 g; 0,0285 g; 0,0282 g; 0,0287 g
II: 0,0287 g; 0,0279 g; 0,0284 g; 0,0280 g; 0,0271 g.

Să se calculeze conținutul mediu de molibden obținut de fiecare analist și exactitatea determinărilor.

R= *I*. $\overline{X}$=0,0285 g; $\bar{e}_{a_M}=1\cdot10^{-4}$

II. $\overline{X}$=0,0280 g; $\bar{e}_{a_M}=3\cdot10^{-4}$

8. Să se calculeze cît mai exact posibil numărul real de molecule de $MgSO_4$ care se găsește în 10 g cristalohidrat ($MgSO_4+7H_2O$) Numărul lui Avogadro se ia $6\cdot10^{23}$.

R=$2\cdot10^{22}$

9. Pentru o analiză s-au adăugat succesiv următoarele cantități de reactiv: 1,7123 g; 2,0510 g; 0,9083 g cântărite la balanță. La sfîrșit, a mai fost necesar să se adauge 0,15 g cîntărite la o balanță cu o precizie de 1 cg. Cîte grame de reactiv s-au luat pentru analiză ?

R=4,82 g.

Scanned with OKEN Scanner

3
OBIECTUL ANALIZEI GRAVIMETRICE

3.1. Generalităţi

Scopul principal al analizei chimice cantitative este de a determina cantităţile relative ale constituenţilor (compuşi, elemente, grupuri de elemente) existenţi în anumite substanţe, adică de a obţine compoziţia lor procentuală.

Metodele chimice de analiză cantitativă se bazează pe determinarea directă a masei constituenţilor analizaţi. Se ia, pentru aceasta, o porţiune cîntărită din substanţa cercetată şi se efectuează asupra ei o transformare chimică. Din masa produsului de reacţie, sau din volumul de reactiv (de concentraţie cunoscută) consumat, se trag concluzii asupra cantităţii de constituent, ce se determină. Metodele chimice de analiză cantitativă pot fi împărţite deci, în două grupe: *metode gravimetrice* şi *metode volumetrice (titrimetrice)*.

Atunci cînd, constituentul căutat se poate pune în libertate sub formă de gaz sau, dacă dintr-o reacţie stoechiometrică rezultă un gaz căruia i se măsoară volumul, procedeul de determinare poartă numele de *gazvolumetrie*. Cînd se determină masa gazului degajat se vorbeşte despre o metodă *gazgravimetrică*.

La baza metodelor chimice de analiză cantitativă stau, în general, reacţiile stoechiometrice de tipul:

$$mM + nN \rightleftharpoons M_mN_n$$

în care pentru simplificare nu au fost considerate sarcinile.

Reacţiile chimice utilizate în analiza cantitativă, trebuie să prezinte mai multe proprietăţi:

— în anumite condiţii de lucru să fie cantitative, adică să fie deplasate practic total spre dreapta;

— să fie reacţii simple, în urma cărora să se formeze produşi ce pot avea compoziţii chimice bine definite, dacă reacţia este însoţită de fenomene secundare, să se cunoască condiţiile în care acestea pot fi evitate;

— să aibă loc cu viteze suficient de mari, încît să permită deplasarea echilibrului în direcţia dorită.

În analiza gravimetrică, constituentul M ce se analizează este trecut cu ajutorul unui reactiv N într-o fază solidă $M_m N_n$ pură, care poate fi separată cantitativ de restul soluţiei.

Faza solidă poate să fie chiar constituentul în formă elementară, dar este preferabil ca faza solidă să fie un compus chimic ce conţine constituentul cău-

tat. Acest compus greu solubil, după ce a fost trecut printr-un tratament oarecare, într-o formă stabilă, cu o compoziție bine definită, se cîntărește. Din masa lui și din relația de masă, directă sau indirectă, dar în orice caz cunoscută, dintre produsul obținut și constituentul analizat, se determină cantitatea de constituent M.

Gravimetria (gravis=greu și metron=măsură) sau *metoda ponderală* constă deci, din transformarea constituentului analizat într-un compus greu solubil (precipitat) care se izolează de restul soluției, prin filtrare și spălare, aducîndu-se apoi la o formă stabilă cu masă constantă (prin uscare și calcinare), ce se cîntărește exact la o balanță analitică.

Pentru determinări gravimetrice sînt alese reacțiile de precipitare. În chimie se cunosc un număr mare de reacții care conduc la formarea de precipitate, dar nu toate pot fi folosite în gravimetrie. Pentru acest scop, sînt utilizate numai acele reacții de precipitare din care rezultă precipitate ce îndeplinesc anumite condiții cerute de exactitatea metodelor de analiză cantitativă.

Constituentul căutat poate fi separat și printr-un proces fizic, ca de exemplu, prin electroliză, cînd metoda poartă numele de *electrogravimetrie* sau printr-o separare magnetică, cînd se numește *magnetogravimetrie.*

O însemnătate deosebită pentru analiza gravimetrică o prezintă *analiza termică (termogravimetria, termogravimetria derivată, analiza termodiferențială)* care a adus un aport substanțial la rezolvarea multor probleme teoretice și practice ale gravimetriei.

3.2. Ustensile de laborator

Analiza cantitativă necesită, pentru efectuarea ei, vase, ustensile de laborator și aparate. O parte dintre ele sînt identice cu cele folosite în analiza calitativă; altele sînt deosebite și construite potrivit scopului urmărit.

Pentru executarea metodelor gravimetrice de analiză se cere o dotare corespunzătoare a laboratorului. În cele ce urmează, vor fi prezentate o parte dintre vasele și ustensilele necesare unei analize gravimetrice. Modul de enumerare se va face aproximativ în ordinea întrebuințării lor.

Fiolele de cîntărire (fig.2) cu dop șlefuit sînt de două feluri: de formă joasă (fig. 2*a*) și de formă înaltă (fig. 2*b*) și servesc pentru cîntărirea substanțelor. Cele de formă joasă, avînd o suprafață mai mare de evaporare sînt folosite și pentru uscarea diverselor substanțe.

Paharele Berzelius (fig. 3) cu cioc sau fără cioc, au diferite dimensiuni, în funcție de volumul soluției ce se analizează. Pot avea formă joasă (fig.3*a*) sau formă înaltă (fig.3*b*). Pentru executarea precipitărilor sînt mai practice paharele de formă joasă, deoarece permit o spălare mai rapidă a paharului, ele mai servesc și la evaporări, avînd o suprafață mare de evaporare.

Scanned with OKEN Scanner

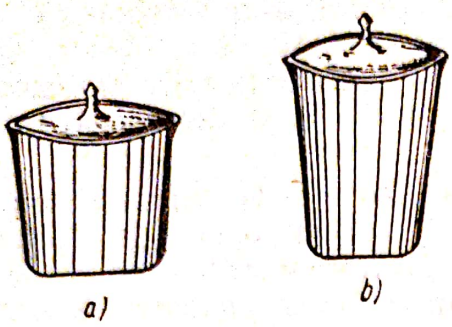


Fig. 2. Fiole de cîntărire :
a — formă joasă; *b* — formă înaltă.

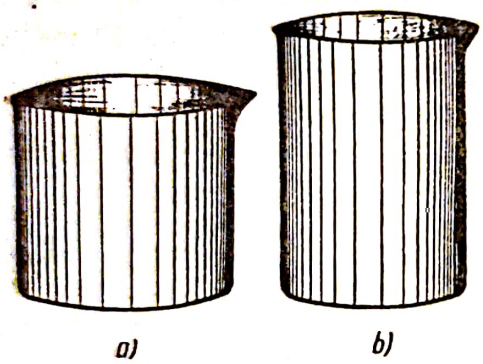


Fig. 3. Pahare Berzelius
a — formă joasă; *b* — formă înaltă.

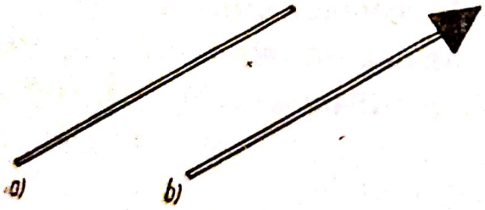


Fig. 4. Baghete :
a — simplă; *b* — cu cauciuc.

Fig. 5. Sticlă de ceas.

Baghetele (fig.4) sînt vergele de sticlă, lungi de aproximativ 20 cm, cu diametrul de 3—4 mm (fig. 4*a*). Ele sînt rotunjite la capete, prin topire în flacără, pentru a nu zgîria pereții paharului. Pentru spălarea peretelui interior al paharului de precipitate aderente, se folosesc baghete prevăzute la unul din capete cu cauciuc (fig. 4.*b*).

Sticlele de ceas (fig. 5) sînt utilizate pentru acoperirea paharelor. Diametrul sticlelor de ceas va avea mărimea corespunzătoare diametrelor paharelor.

Pipetele (fig. 6) sînt de două feluri : cu bulă (fig. 6 *a*) și normale (fig. 6 *b*). Atît cele cu bulă, cît și cele normale, pot fi simple sau gradate. În gravimetrie, pipetele sînt întrebuințate atît pentru măsurarea unor volume anumite de soluție cît și pentru adăugarea reactanților, picătură cu picătură.

Biuretele (fig. 7) sînt confecționate din tuburi de sticlă gradate și au la partea inferioară un dispozitiv de închidere și reglare a curgerii soluției. Pentru soluții alcaline se preferă un dispozitiv alcătuit dintr-un tub de cauciuc cu clemă (fig. 7 *b*), iar cînd se lucrează cu soluții acide, oxidante sau redecătoare, este mai bine ca biuretele să aibă un robinet de sticlă (fig.7*a*). Sînt utilizate, în gravimetrie, la luarea probelor lichide.

Cilindri gradați (fig. 8) sînt vase gradate în cm^3 sau fracțiuni de cm^3. Au o precizie mai mică și de aceea se folosesc la măsurări aproximative de volume.

Baloanele cotate (fig. 9) sînt baloane cu fund plat și cu un gît alungit, pe care există un semn circular, ce indică limita de umplere a lor. Baloanele cotate sînt întrebuințate la prepararea soluțiilor de o anumită concentrație exactă.

Stropitorul sau *piseta* (fig. 10) este un balon de sticlă cu fundul plat ce servește la spălarea precipitatelor. Pentru a fi ușor

de mînuit (în cazul soluțiilor fierbinți), stropitorul va avea gîtul înfășurat cu un bandaj de sfoară groasă, de plută, de azbest, de cauciuc sau de lemn.

Pîlniile cantitative (fig. 11) au tubul de scurgere lung și cu diametrul mic (coada pîlniei trebuie să fie de 2—3 ori înălțimea conului pîlniei), iar ceva mai jos de vîrful conului, au o gîtuitură. Aceste modificări asigură o scurgere continuă a lichidului, mărind rapiditatea filtrării.

Vasul de trompă (fig. 12) este un vas Erlenmeyer, confecționat din sticlă groasă și prevăzut cu un tub lateral prin care se face legătura la trompa de apă sau la pompa de vid (prin intermediul unui tub de cauciuc). Vasul de trompă se folosește la executarea de filtrări rapide.

Exicatorul (fig. 13) este un vas de sticlă cu pereții groși, acoperit cu un capac șlefuit, în care se păstrează substanțele în atmosferă lipsită de vapori de apă. Uscarea atmosferei din interiorul exicatorului se realizează prin folosirea de substanțe sicative (clorură de calciu anhidră, acid sulfuric concentrat, pentaoxid de fosfor ș.a.). Unele exicatoare sînt prevăzute cu un tub lateral și robinet pentru a servi la uscarea în vid.

Creuzetele (fig. 14) sînt confecționate din diverse materiale după întrebuințările ce li se pot da.

— *Creuzetele de porțelan* cu capac (fig. 14 *a*) sau fără capac, sînt folosite la calcinarea precipitatelor; pot avea diferite mărimi.

— *Creuzetele filtrante de porțelan* sînt asemănătoare cu creuzetele obișnuite, cu deosebirea că au fundul făcut dintr-o masă filtrantă. Creuzetele filtrante de porțelan sînt notate de obicei cu literele A_1, A_2, B_1, B_2, ș. a. Cele notate cu indicele 1 au placa filtrantă cu porii mai mici decît cele notate cu indicele 2. Sînt utilizate pentru filtrarea precipitatelor, care se cîntăresc ca atare după o simplă uscare la etuvă sau în vid.

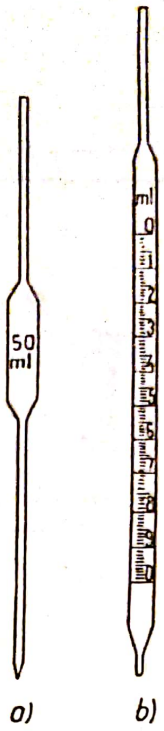


Fig. 6. Pipete. *a* — cu bulă; *b* — normală.

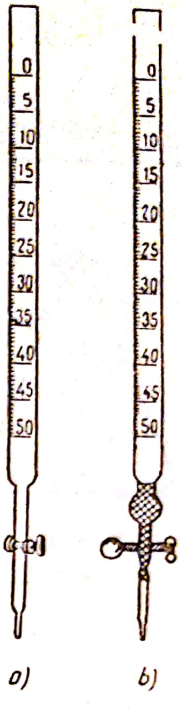


Fig. 7. Biurete. *a* — cu robinet; *b* — cu elenă.

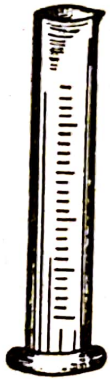


Fig. 8. Cilindru gradat

Fig. 9. Balon cotat

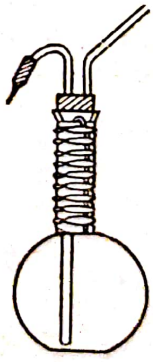


Fig. 10. Stropitor

Fig. 11. Pîlnie cantitativă

Scanned with OKEN Scanner

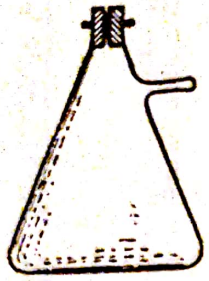


Fig. 12. Vas de trompă

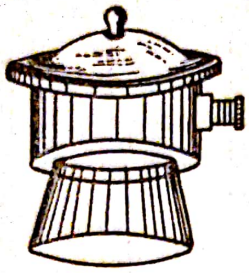


Fig. 13. Exicator

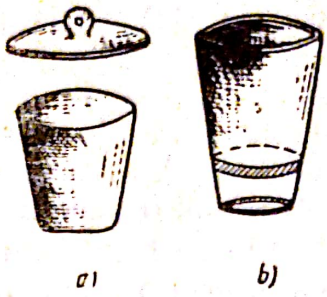


Fig. 14. Creuzete
a — simplu; *b* — cu masa filtrantă.

Fig. 15. Pîlnie pentru creuzete filtrante

— *Creuzetele filtrante de sticlă* (fig. 14 *b*) sînt folosite în același scop și sînt notate cu litera *G* și cu cifre, ca de exemplu $1G_1$, $1G_2$ ... $1G_5$, $2G_1$, $2G_2$ ... Cu cît cifra de după litera *G* este mai mare, cu atît porii plăcii filtrante sînt mai mici. Cifrele dinaintea literei *G* arată mărimea creuzetului.

— *Creuzetele de platină* se întrebuințează mai ales la dezagregări și atunci cînd se lucrează cu acid fluorhidric.

Mai pot exista creuzete de argint, de nichel, de oțel, de cuarț ș.a.

Pentru fixarea creuzetelor filtrante este necesară o *pîlnie specială* și un inel de cauciuc (fig. 15).

Capsulele (fig. 16) sînt folosite pentru diverse operații, dar mai ales pentru evaporări. Pot fi făcute din sticlă, porțelan, cuarț, sau platină.

Mojarele (fig. 17) servesc la pulverizarea substanțelor solide. Pot avea diferite dimensiuni și pot fi confecționate din diverse materiale (sticlă, porțelan, agat ș.a.).

Triunghiul pentru creuzete (fig. 18) este confecționat din sîrmă îmbrăcată în șamotă. Se folosește la susținerea creuzetului în timpul calcinării.

Cleștele pentru creuzete (fig. 19) poate fi făcut din oțel inoxidabil, din nichel, din alamă sau din aluminiu. Pentru creuzetele de platină se întrebuințează clește cu vîrf de platină. Sînt folosite pentru apucarea creuzetelor.

Spatula simplă sau *cu linguriță* (fig. 20 *a* și *b*) poate fi de metal, de corn sau de faianță. Servește la luat substanțe solide.

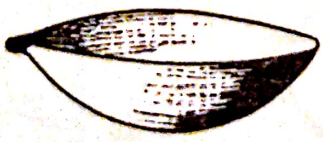


Fig. 16. Capsulă

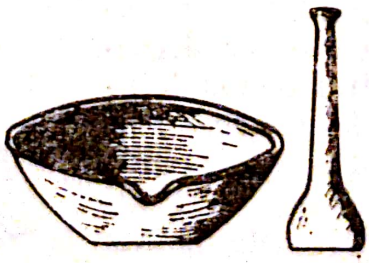


Fig. 17. Mojar cu pistil

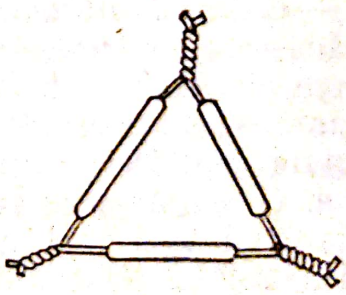


Fig. 18. Triunghiu pentru creuzete

Fig. 19. Cleşte pentru creuzete

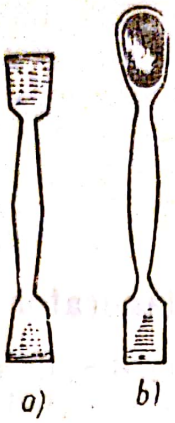


Fig. 20. Spatule
a — simplă; *b* — cu linguriță.

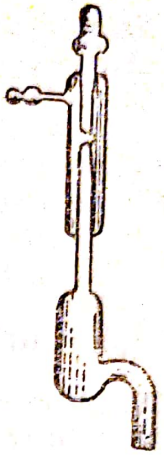


Fig. 21. Trompă de vid

Trompa de vid (fig. 21) este un dispozitiv de sticlă sau de metal care folosește pentru producerea vidului cu un curent puternic de apă. Pentru același scop se poate întrebuința și o pompă de vid aspiro-respingătoare.

Etuvele (fig. 22) sînt dulapuri de uscare în formă cilindrică sau paralelipipedică ce permit o încălzire pînă la cca. 200 °C. Încălzirea etuvei se poate face cu aer cald, cu aburi sau electric. Etuvele electrice sînt prevăzute în mod obișnuit cu termoregulatoare, astfel încît, temperatura din interior să se mențină între limitele stabilite. Pentru citirea temperaturii se atașează la partea superioară a etuvei un termometru. Folosesc la uscarea substanțelor.

Cuptoarele electrice (fig. 23) funcționează după același principiu ca și etuvele electrice, cu deosebirea că rezistența este confecționată dintr-un aliaj special (crom-nichel), capabil să reziste la temperaturi ridicate. Pot fi utilizate pentru calcinarea puternică a precipitatelor (500—1 200 °C), fiind căptușite cu materiale refractare.

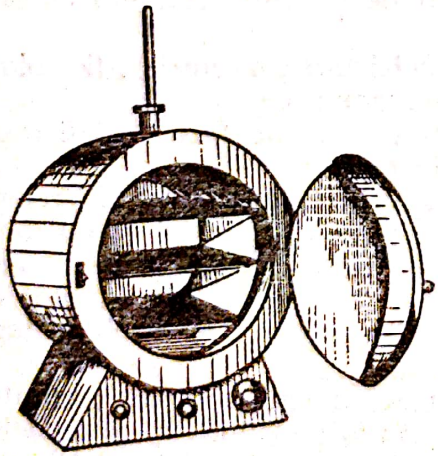


Fig. 22. Etuvă

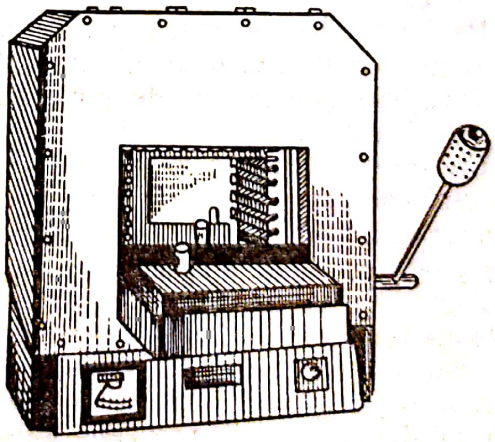


Fig. 23. Cuptor electric

Scanned with OKEN Scanner

Balanța analitică este un aparat ce servește la măsurarea masei. Va fi descrisă mai departe în cadrul operației de cîntărire.

În afară de aceste ustensile, în analiza gravimetrică se mai folosesc becurile de gaz, trepiedul, stativele pentru eprubete, stativele pentru pîlnii, stativele de metal pentru susținerea inelelor și clemelor, sitele cu azbest, băile de apă, băile de nisip ș.a.

3.3. Curățirea vaselor de laborator

Vasele care se folosesc la determinări cantitative trebuie să fie perfect curate. Se consideră un vas bine spălat, atunci cînd nu mai aderă picături de lichid pe pereți.

În general, spălarea vaselor de sticlă sau porțelan se face cu apă, soluții de acizi, soluții de baze, oxidanți energici; astăzi se folosesc, pentru același scop, diferite tipuri de detergenți.

La spălarea vaselor se deosebește o spălare mecanică și o spălare chimică.

Pentru spălarea mecanică se utilizează perii speciale iar ca material de spălare, cenușa cernută sau detergenții.

Spălarea chimică se face în mod obișnuit cu amestec cromic (la 500 cm^3 acid sulfuric concentrat se adaugă, prin amestecare, 25 g bicromat de potasiu fin pulverizat). Acest amestec acționează ca un oxidant, îndepărtînd astfel, grăsimea de pe suprafața interioară a vasului. Curățirea se face mai repede la cald, iar dacă vasul nu se poate încălzi, atunci se lasă să stea cu soluție cromică, la rece, cîteva ore. După spălarea cu amestec cromic, vasele sînt clătite de multe ori cu apă de la robinet, apoi de 2—3 ori cu apă distilată.

Vasele de laborator folosite în analiza cantitativă se șterg bine pe dinafară, cu o cîrpă curată, ca să se poată vedea dacă sînt bine spălate în interior. Nu se șterg pe dinăuntru.

În loc de amestec cromic se poate întrebuința o soluție alcalină de permanganat de potasiu sau o soluție de permanganat de potasiu acidulată cu acid sulfuric.

Pentru spălare se mai pot utiliza, fie numai acizi tari concentrați, fie soluții alcoolice de hidroxizi alcalini, soluții apoase de săpun ș.a.

Curățirea creuzetelor de porțelan sau de cuarț se poate face prin fierbere cu acizi tari sau prin topirea pirosulfatului de potasiu.

Creuzetele filtrante se spală utilizîndu-se mai întîi un dizolvant al precipitatului care a fost filtrat, după ce cea mai mare parte din precipitat s-a îndepărtat mecanic. Astfel, halogenurile de argint se dizolvă în soluție de cianură de potasiu sau de amoniac. Se mai poate face o reducere a halogenurilor de argint metalic, cu zinc și acid sulfuric diluat; iar argintul se dizolvă, după spălare cu apă, în acid azotic.

Pirofosfatul de magneziu se dizolvă prin fierbere cu acid clorhidric; sulfatul de bariu prin încălzire cu acid sulfuric concentrat; fosfomolibdatul de amoniu, cu soluție de amoniac; unele sulfuri greu solubile prin fierbere cu acizi, apă regală sau prin tratare cu brom și tetraclorură de carbon ș.a.

Scanned with OKEN Scanner

După ce au fost tratate cu diverși dizolvanți, creuzetele se fierb cu apă distilată, iar cele filtrante se spală prin aspirație la trompă cu apă fierbinte.

Obiectele de platină se curăță mai întîi mecanic prin frecare cu apă și carbonat de bariu. După aceea, se încălzesc cu acid clorhidric sau acid azotic. În cazul nedizolvării urmelor de precipitat se topește fie cu carbonat de sodiu, fie cu sulfat acid de potasiu sau pirosulfat de potasiu, fie cu borax sau cu un amestec de carbonat de sodiu și borax în funcție de natura precipitatului. După ce se aruncă topitura, se spală bine creuzetele cu apă caldă.

Probleme

1. Cîți cm^3 soluție 2 *n* de clorură de bariu sînt necesari pentru determinarea gravimetrică a sulfului din 0,4400 g FeS ?

R=5 cm^3.

2. După calcinarea a 2,8835 g de minereu ce conține carbonat de calciu și alte materiale stabile la calcinare, reziduul obținut a cîntărit 2,4787 g. Care a fost conținutul procentual în carbonat de calciu din minereu și cît oxid de calciu s-a obținut ?

R=31,93% ; 0,5158 g.

3. Prin reducerea anhidridei molibdenice (MoO_3) s-au obținut 0,1919 g molibden. Se întreabă : cîte grame de hidrogen sînt necesare pentru această reducere ?

R=0,0121 g.

4. Ce cantitate de carbonat de calciu se obține dacă se trec 1,202 l bioxid de carbon la temperatura de 20 °C și presiunea de două atmosfere printr-o soluție de hidroxid de calciu ?

R=10 g.

5. La electroliza sulfatului unui metal s-au degajat la anod 176 cm^3 hidrogen, măsurat în condiții normale, iar la catod s-au depus 0,500 g metal. Să se determine echivalentul metalului.

R=31,81.

6. Care este echivalentul-gram al nichelului, dacă pentru depunerea prin electroliză a 5 g nichel din soluție de sulfat de nichel a trebuit să se treacă o cantitate de electricitate egală cu 16 440 coulombi.

R=29,34.

Scanned with OKEN Scanner

7. Ce cantitate de acid sulfuric se formează în soluția de sulfat de cupru dacă se trec prin ea 4 825 coulombi.

R=2,450 g.

8. O cantitate de 2,5174 g argilă a fost uscată la 110 °C și a pierdut din masă 0,6259 g. Să se calculeze conținutul procentual în apă și argilă uscată raportată la argila umedă.

R=24,86% ; 75,14%.

9. Se tratează 2 g amestec de oxid cupric și cupru metalic cu o soluție de acid clorhidric diluat și apoi se filtrează. Știind că ceea ce rămîne pe filtru cîntărește 1,200 g, să se afle cantitatea de clorură cuprică formată.

R=1,3522 g.

10. Se ia o probă de 0,1080 g dintr-un aliaj care conține 10% argint. Cîți cm^3 dintr-o soluție 1.10^{-2} m de acid clorhidric sînt necesari pentru precipitarea cantitativă a ionilor de argint din proba de aliaj ?

R=10 cm^3.

Scanned with OKEN Scanner

4
OPERAȚIILE FOLOSITE IN ANALIZA GRAVIMETRICĂ

Pentru efectuarea unei analize gravimetrice sînt necesare mai multe operații, dintre care se vor prezenta ca cele mai importante următoarele: pregătirea substanței pentru analiză, luarea probei, dizolvarea ei, precipitarea, filtrarea și spălarea precipitatului, cîntărirea produsului final; urmează apoi calculul și prezentarea rezultatului.

În această înșiruire, operația de cîntărire apare la sfîrșit, cînd se pune problema cunoașterii masei substanței obținută prin precipitare și adusă la o formă stabilă cu o compoziție constantă și cunoscută. Dar, tot prin cîntărire se află și masa probei luată spre analiză; operația de cîntărire mai este utilizată și pentru prepararea soluțiilor-reactiv sau a altor soluții auxiliare. De asemenea necesitatea însușirii temeinice a tehnicii de cîntărire, a cunoașterii aparatului cu care se face cîntărirea (balanța) fac ca această operație să fie cea mai importantă, balanța analitică fiind instrumentul principal al analizei gravimetrice.

4.1. Balanța și cîntărirea

Interpretarea unui fenomen natural și lămurirea cauzelor sale este posibilă numai atunci cînd se pot stabili relații cantitative între datele observate. Treapta de dezvoltare a fiecărei ramuri a științei este indicată de gradul modului său cantitativ de considerare.

Dezvoltarea chimiei pe baze științifice a început din momentul cînd balanța a stat la baza observațiilor sale, cînd s-au descompus substanțele prin analiză cantitativă și s-a cercetat comportarea lor chimică.

Lavoisier a contribuit la așezarea chimiei pe baze științifice arătînd importanța măsurării masei, prin introducerea balanței.

4.1.1. Balanța analitică

În zilele noastre, determinarea masei este o parte importantă a fiecărui laborator de chimie, iar balanța analitică este o componentă esențială a acestuia.

Una dintre primele balanțe chimice a fost construită și utilizată de către Ioseph Black (1728—1790) în Edinburgh. Perioada 1750—1825 se caracterizează prin aceea că balanța este construită pentru chimist de către chimist. Manufactura comercială a balanțelor a început în jurul anului 1823, cînd englezul Robinson lansează prima firmă ce se ocupă de construcția de balanțe analitice, urmat apoi la Londra, în anul 1846, de L. Oertling. Mai tîrziu, în secolul XIX, Bunge și Sartorius, au devenit cunoscuți în Germania, iar Becker și Ainsworth în America, pentru construcția de balanțe.

În ultimii ani ai aceluiași secol, Kuhlmann dă pe piață prima balanță microanalitică folosită de Emich și Pregl în Austria.

Perioada, de după 1948, cunoaște multe descoperiri în domeniul balanțelor, apărînd balanțe mult mai precise și cu o cîntărire mult mai rapidă. Folosirea balanțelor cu brațe scurte, cu scală cu proiecție, cu manipulator de mase etalonate a devenit acum foarte obișnuită.

După 1948, balanța a evoluat din nou, cea mai notabilă schimbare fiind construcția balanțelor cu un singur platan. Cîmpul ultramicrochimiei a fost deschis prin descoperirea microbalanței cu fir de cuarț care a produs cel mai uimitor pas în finețea cîntăririi.

Descrierea balanței cu amortizor

Balanța analitică fiind un instrument absolut necesar oricărui laborator de analiză gravimetrică, trebuie să se cunoască în primul rînd din ce este alcătuită și cum funcționează. Pentru dozări cantitative se folosesc balanțe analitice sensibile, precise, care au ca element principal o pîrghie cu două brațe egale și scurte.

Balanțele pot fi cu sau fără amortizor. În cazul balanțelor cu amortizor, după un număr mic de oscilații, acul balanței se oprește în dreptul unei diviziuni de pe scala gradată din fața acului indicator. În figura 24 este prezentată schema unei astfel de balanțe.

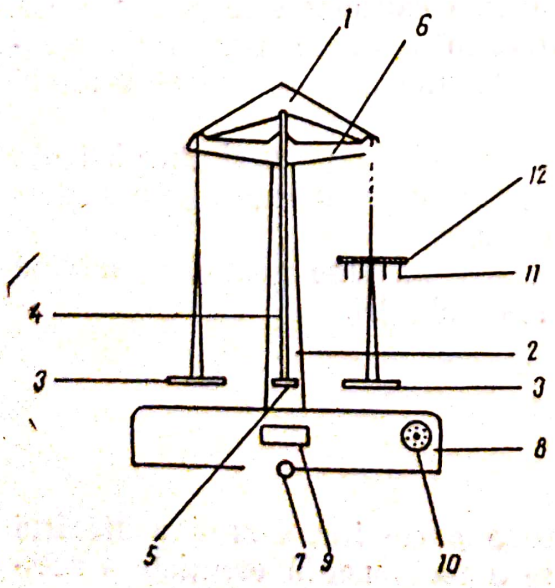


Fig. 24. Schema unei balanțe analitice.

Pîrghia (*1*) se sprijină pe coloana centrală (*2*) a balanței cu ajutorul unui cuțit (o prismă de agat cu muchia foarte bine ascuțită) prin intermediul unei plăcuțe tot din agat sau din corindon. Acesta este cuțitul central. La capetele pîrghiei sînt sprijinite cu ajutorul altor două cuțite (prisme de agat) prin intermediul a două plăcuțe de același fel, două furci de care sînt suspendate cele două platane (*3*). Acestea sînt cuțitele terminale. Muchiile de sprijin, atît ale cuțitului din mijloc (punctul de sprijin) cît și ale celor două

mărginale (punctele de suspensie ale talerelor) trebuie să fie paralele și situate în același plan.

Precizia cîntăririi la balanța analitică depinde, în mare măsură, de finețea cu care sînt ascuțite cuțitele și sînt șlefuite plăcuțele pe care sînt așezate cuțitele.

Deoarece sensibilitatea balanței este cu atît mai mare cu cît pîrghia și talerele balanței (precum și obiectul cîntărit) sînt mai ușoare, pîrghia este relativ scurtă, nu prea masivă și prevăzută cu ochiuri în formă de grindă. Construită în felul acesta, pîrghia este destul de rezistentă, nu se încovoaie la încărcare și, în același timp, este relativ ușoară. În centrul pîrghiei este fixat un ac indicator, vertical (*4*) care permite să se observe, la cîntărire devieri mici ale pîrghiei ; în acest scop servește o scală gradată (*5*), așezată în partea inferioară a balanței.

Centrul de greutate al balanței trebuie să se găsească mai jos decît punctul de sprijin, în caz contrar, balanța nu va fi stabilă. Distanța de la centrul de greutate la punctul de sprijin influențează sensibilitatea balanței.

Cuțitele și plăcuțele se uzează treptat prin utilizarea balanței, în felul acesta, balanța devine mai puțin exactă.

Pentru a se reduce uzura, atît a muchiilor prismelor cît și a netezimii plăcuțelor, balanța este totdeauna prevăzută cu un dispozitiv de oprire (aretare) (*6*), prin care pîrghia balanței poate fi ridicată și balanța pusă în stare de repaus. Cînd balanța este aretată, muchiile prismelor nu mai ating plăcuțele. Mecanismul de aretare este pus în funcțiune cu ajutorul unui buton (*7*) sau a unei bascule. Acest buton este situat fie sub placa de suport a balanței (*8*), fie lateral și are forma unui disc sau a unei rotițe. La rotirea butonului, mecanismul de aretare se ridică și prinzînd pîrghia depărtează muchiile cuțitelor de plăcuțele de sprijin ; de asemenea sînt ridicate ambele furci pe care sînt suspendate talerele.

Șocurile contribuie foarte mult la uzura balanței și de aceea se cere o atenție deosebită la manevrarea ei. Obiectele ce se cîntăresc și masele etalonate se adaogă și se scot de pe talerele balanței numai cînd aceasta este aretată.

Un sistem cu proiecție optică mărește imaginea scalei pe un ecran de sticlă mată (9).

Rotirea butonului (10) servește la așezarea maselor etalonate în formă de inele (11) pe o bară suport (12).

Balanța analitică se găsește într-o cutie specială cu geamuri. Cutia protejează balanța de impurități, de variația temperaturii și de curenții de aer din jurul ei. Ușile laterale ale cutiei servesc la așezarea maselor etalonate și a obiectului de cîntărit. Atunci cînd balanța este pusă în funcțiune, ușile balanței sînt închise. Ușa din față se deschide numai la montarea și repararea balanței. Cutia balanței este așezată pe trei picioare, dintre care două în formă de șuruburi și al treilea este fix ; șuruburile permit să se așeze corect balanța în poziție perfect orizontală.

Scanned with OKEN Scanner

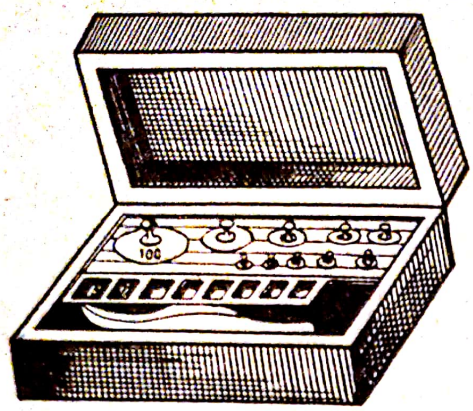


Fig. 25. Cutie cu mase etalonate

Platanele balanței sînt făcute dintr-un metal lustruit, rezistent la atacul diverselor substanțe chimice. Substanțele nu se așează direct pe platan, tocmai pentru a le feri de uzură.

Pentru cîntărirea probelor se folosesc fiole speciale de cîntărire, sticle de ceas, tuburi speciale, creuzete ș.a.

Cutia cu mase etalonate

Rezultatele obținute de la o balanță analitică nu pot fi mai exacte decît exactitatea cu care au fost calibrate masele etalonate. Balanțele moderne au masele etalonate atașate direct la balanță, dar mai există încă multe balanțe care posedă o cutie cu mase etalonate (fig. 25)

Materialul cel mai corespunzător pentru confecționarea maselor etalonate este un oțel inoxidabil, ce conține 25% crom și 20% nichel, foarte rezistent la coroziune. Se mai pot confecționa și din alamă aurită sau platinată. Masele etalonate mici (fracțiunile de gram) sînt făcute de obicei din aluminiu. O serie completă de mase etalonate mari este alcătuită, în mod obișnuit, dintr-o masă etalonată de 100 g, una de 50 g, una de 20 g, două de cîte 10 g, una de 5 g, două de cîte 2 g și una de 1 g.

Masele etalonate de același fel (de exemplu de 1 g) trebuie să fie perfect egale între ele. Pentru a micșora pe cît posibil eroarea la cîntărire, într-o anumită determinare se vor folosi aceleași mase etalonate și ca să nu se greșească la alegerea lor, masele etalonate au pe ele anumite semne și se așează într-o anumită ordine în cutie. Fracțiunele de gram sînt confecționate, de cele mai multe ori, sub formă de plăcuțe. De obicei, o cutie conține următoarea serie de mase etalonate sub un gram: 500, 200, 100, 100, 50, 20, 10, 10, 10 mg. La cele mai multe balanțe, fracțiunele de gram sînt niște inele de aluminiu atașate unei tije din interiorul balanței.

Masele etalonate se verifică cu grijă înainte de livrarea lor din fabrică: însă, în timpul lucrului se pot roade și murdări, ceea ce duce la schimbarea masei lor. La anumite intervale de timp ele trebuie verificate.

În cutie mai există o plăcuță de sticlă pentru acoperirea maselor etalonate mici și o pensetă pentru manevrarea lor. Nu se confecționează mase etalonate de ordinul miligramelor și zecimilor de miligram, deoarece pentru aceasta se folosesc indicațiile acului de pe scala gradată din fața indicatorului, sau la balanțele cu oscilații libere se utilizează așa-numitul călăreț (cavaler).

Caracteristicile unei balanțe.

Se disting trei aspecte importante ce caracterizează performanța unei balanțe analitice: *sensibilitatea*, *precizia* și *exactitatea*.

Sensibilitatea balanței. Diviziunea de pe scala gradată la care rămîne acul indicator cînd balanța nu este încărcată este cunoscută sub numele de *punct*

zero, iar atunci cînd pe talerul balanței se află o masă, acest punct zero se numește *punct de repaos*. Într-o cîntărire, aceste puncte trebuie să coincidă și pentru balanța cu amortizor corespunde chiar diviziunii de la mijlocul scalei, ceea ce arată că masele de pe cele două talere sînt egale.

Cu un singur nume, aceste două puncte (zero și de repaos) se numesc *puncte de echilibru*.

Dacă pe unul din talerele unei balanțe analitice, bine echilibrate, se pune masă mică, a, atunci pîrghia balanței se înclină față de poziția inițială cu un unghi oarecare α; cu cît balanța este mai sensibilă, cu atît acest unghi este mai mare.

Sensibilitatea balanței se măsoară prin mărimea devierii pîrghiei sub acțiunea unei sarcini suplimentare, egală cu unitatea. Dacă se exprimă devierea prin tg α, sensibilitatea este dată de: $\frac{\operatorname{tg}\alpha}{a}$.

Sensibilitatea unei balanțe analitice se exprimă deci prin numărul de diviziuni cu care se deplasează acul indicator la variația sarcinii cu 1 mg și invers, numărul de mg care determină o deviere a acului cu o diviziune (valoarea unei diviziuni). De exemplu, dacă la adăugarea unei suprasarcini egale cu 1 mg, pe unul dintre platanele balanței, acul a deviat cu 5 diviziuni, sensibilitatea este de 5 diviziuni pe mg sau 0,2 mg pe diviziune.

După valoarea sensibilității, balanțele pot fi:
— *macrobalanțe* cu o sensibilitate de 10 diviziuni/mg
— *semimicrobalanțe* cu o sensibilitate de 100 diviziuni/mg
— *microbalanțe* cu o sensibilitate de 1 000 diviziuni/mg
— *ultramicrobalanțe* cu o sensibilitate mai mare de 1 000 diviziuni/mg.

Balanțele tehnice au o sensibilitate de 100 diviziuni/g.

Sensibilitatea balanței depinde de lungimea brațelor pîrghiei l (fig. 26), de masa q a pîrghiei, talerelor și maselor etalonate și de distanța d dintre centrul de greutate Q și punctul de sprijin al pîrghiei O.

Egalînd momentele celor două forțe se poate deduce dependența sensibilității balanței de factorii l, q și d.

În figura 26 se vede că asupra brațului stîng acționează o forță a, la o distanță de linia verticală, care trece prin punctul de sprijin, egală cu $l\cos\alpha$; asupra brațului drept acționează o forță q la o distanță egală cu deplasarea centrului de greutate de la aceeași linie verticală, adică la o distanță egală cu $d \sin \alpha$. Atunci:

$$a \cdot l \cdot \cos\alpha = q \cdot d \cdot \sin\alpha$$

$$\frac{\sin\alpha}{\cos\alpha} q \cdot d = a \cdot l$$

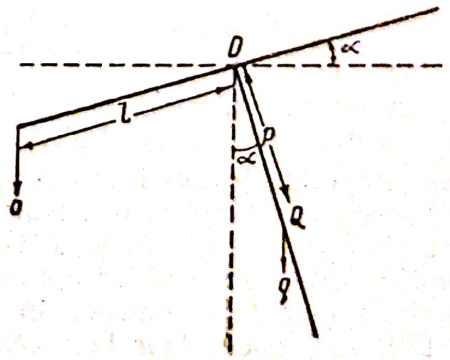


Fig. 26. Determinarea sensibilității balanței

sau

$$\operatorname{tg}\alpha \cdot q \cdot d = a \cdot l$$

$$\frac{\operatorname{tg}\alpha}{a} = \frac{l}{q \cdot d} \qquad (1)$$

ecuația care arată relația dintre sensibilitate și lungimea brațelor, masa talerelor, pîrghiei și maselor etalonate precum și distanța dintre centrul de greutate și punctul de sprijin.

Din această relație, reiese că, sensibilitatea este cu atît mai mare cu cît lungimea brațelor este mai mare, cu cît mărimea masei q se micșorează și cu cît centrul de greutate, este mai aproape de punctul de sprijin. Pîrghia nu se poate lungi totuși prea mult pentru că intervine fenomenul de încovoiere, de asemenea q nu se poate micșora oricît, pentru că, atunci pîrghia nu mai este rezistentă la încovoiere și ar duce, din contră, la o scădere a sensibilității. Centrul de greutate trebuie să fie situat sub punctul de sprijin și nu prea aproape, pentru ca balanța să fie stabilă.

Relația care dă sensibilitatea balanței analitice, nu a ținut seama de încovoierea pîrghiei. Ea este valabilă pentru cazul ideal, adică pentru o balanță la care punctul de sprijin al pîrghiei și cele două puncte de suspensie ale talerelor, sînt situate pe aceeași dreaptă. În mod obișnuit, după un timp de funcționare, pîrghia suferă o încovoiere și, linia care unește cele două puncte de suspensie ale talerelor nu mai coincide cu dreapta care leagă unul din punctele de suspensie cu punctul de sprijin, ci formează cu prima linie un unghi foarte mic, β.

În acest caz, expresia (1) devine:

$$\frac{\sin\alpha}{\cos(\alpha+\beta)\,a} = \frac{l}{q \cdot d + (P_1 + P_2)\,e} \qquad (2)$$

în care:

β este unghiul de incovoiere al pîrghiei;

e — săgeata de încovoiere egală cu distanța de la punctul de sprijin pînă la dreapta care unește punctele de suspensie ale talerelor;

P_1 și P_2 — forțele care acționează asupra capetelor pîrghiei $e = l \sin\beta$

Cînd $\beta=0$, $\sin\beta=0$, iar $e=0$; $\cos(\alpha+\beta)=\cos\alpha$ și relația (2) se transformă în relația (1) l, q și d sînt, practic constante.

Sensibilitatea balanței ar trebui să fie o mărime constantă care să nu depindă de sarcina ei. Dacă se ține seama de faptul că la variația mărimii sarcinii suplimentare a, variază masa totală q, precum și de faptul că din cauza încovoierii pîrghiei se modifică distanța l, rezultă o variație a sensibilității balanței. Pentru balanțele analitice în stare corectă de funcționare, variația sensibilității este mică chiar la o schimbare apreciabilă a sarcinii. De exemplu, în cazul unei macrobalanțe, la o variație a sarcinii de la 1 g la 200 g, se admite o schimbare a sensibilității de cel mult o diviziune/mg.

Curba din figura 27 reprezintă modul cum variază sensibilitatea unei balanțe la mărirea maselor etalonate. Acest grafic demonstrează cele arătate mai sus și anume că schimbarea maselor etalonate conduce la o modificare mică a sensibilității.

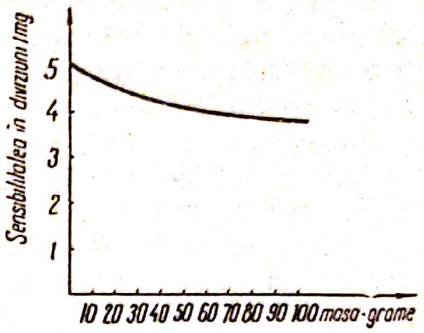


Fig. 27. Curba sensibilității unei balanțe analitice

Eroarea absolută, pentru cîntărirea la o balanță analitică, este de maximum o diviziune de pe scala gradată din fața acului indicator. Atunci cînd se face cîntărirea la o macrobalanță (cu sensibilitate de 10 diviziuni/mg), această eroare are valoarea de 0,1 mg.

Precizia balanței analitice este dată de gradul pînă la care cîntăriri succesive ale aceluiași obiect pot fi reproduse. Cu cît rezultatele cîntăririlor repetate ale aceluiași obiect diferă mai puțin între ele, cu atît precizia balanței este mai mare. De exemplu, cînd se spune că precizia unei balanțe este de $2 \cdot 10^{-4}$ g, aceasta arată că între două cîntăriri repetate există o diferență maximă de $2 \cdot 10^{-4}$ g.

O balanță este foarte precisă atunci cînd brațele pîrghiei sînt perfect egale. Starea muchiilor cuțitelor și a plăcuțelor de sprijin influențează în mare măsură precizia unei balanțe. Muchia cuțitelor trebuie să fie perfect ascuțită încît contactul cu plăcuța să se facă printr-o linie și nu printr-un plan. De asemenea prezintă importanță citirea corectă a diviziunilor poziției acului indicator. La cele mai multe balanțe moderne, devierile acului sînt observate cu ajutorul unei lentile sau a unui microscop, pentru a se evita erorile de observare.

Exactitatea unei balanțe analitice este caracterizată prin diferența între adevărata masă a unui obiect și masa sa așa cum este indicată de către balanță. Exactitatea este strîns legată de erorile sistematice. Pentru o cîntărire exactă, cele două mase (a obiectului și a maselor etalonate) trebuie să coincidă și pentru aceasta se cere ca: brațele pîrghiei (distanța dintre muchia cuțitului central și fiecare dintre cele două muchii terminale) să fie egale; muchiile celor trei cuțite să fie paralele; cele două brațe plus talerele lor să aibă mase egale. În camera de balanțe nu trebuie să varieze temperatura pentru ca cele două brațe să nu fie dilatate diferit.

Tipuri de balanțe

Există patru tipuri de balanțe curent folosite în chimie:

— macrobalanțe,
— semimicrobalanțe,
— microbalanțe,
— ultramicrobalanțe.

Macrobalanțele au capacitatea de 200 g și o precizie mai bună de 0,5 mg

Balanțele analitice moderne trebuie să fie nu numai exacte dar și rapide, simple și ușor de manevrat. Din grupa macrobalanțelor fac parte atît balanțele analitice cu două platane despre care s-a vorbit cît și balanțele analitice cu un singur platan.

Balanța cu un singur platan este, de fapt, o perfecționare a balanței cu două platane și diferă de aceasta prin faptul că masele etalonate sînt încorporate la balanță și manevrate cu ajutorul unui mecanism, eliminîndu-se complet cutia cu mase etalonate. Balanța cu un singur platan, cu încărcătură constantă, are numai două cuțite, unul pentru sprijinirea pîrghiei și altul de care este suspendat platanul și tija cu mase etalonate. La cîntărirea unui obiect, după ce acesta se așează pe platan, sînt lăsate să cadă pe tija balanței, cu ajutorul unui tambur, masele etalonate pînă la echilibrare. Totalizînd masele etalonate se află masa obiectului.

Mai există balanțe cu un singur platan cu brațe egale, care funcționează pe același principiu ca și balanța cu două platane, cu deosebirea că pe unul dintre cuțitele laterale este suspendat un plan iar pe celălalt este sprijinită tija care susține masele etalonate.

Semimicrobalanțele au o construcție asemănătoare balanțelor macro, cu deosebirea că au o sensibilitate mai mare. Precizia la cîntărire este în jur de 10 μg.

Microbalanțele au capacitatea maximă de 20 g și o precizie la cîntărire de 1 μg. Principiul de funcționare este identic cu cel al macrobalanțelor, dar ele au o construcție mai fină, adecvată exactității mari la cîntărire, pe care o prezintă această balanță. Pîrghia este mai ușoară și este făcută dintr-un material nemagnetic, rezistent la coroziune și stabil față de factorii externi. Se recomandă ca materialul pentru confecționarea pîrghiei un aliaj nichel-crom (80% nichel și 20% crom).

Progresele recente obținute în tehnica șlefuirii cuțitelor au permis construirea unor microbalanțe care oscilează mai ușor, cu un unghi de deviere mai mare la aceiași suprasarcină.

Ultramicrobalanțele sînt utilizate pentru cîntăriri cu o precizie mai bună decît 1 μg. În acest scop se folosesc balanțe cu fir de cuarț. Principiul de construcție al unei astfel de balanțe este arătat în figura 28. Pîrghia (1) este făcută dintr-un fir fin de cuarț, sprijinit pe un fir cu torsiune centrală (2) conectat la partea inferioară la un tambur de torsiune (3), așezat în fața pîrghiei și la un sistem de ancorare (4) situat în spatele pîrghiei. Pentru a tensiona torsiunea firelor se întrebuințează un arc de cuarț (5). Platanele (6) sînt suspendate prin fire de cuarț la capetele pîrghiei.

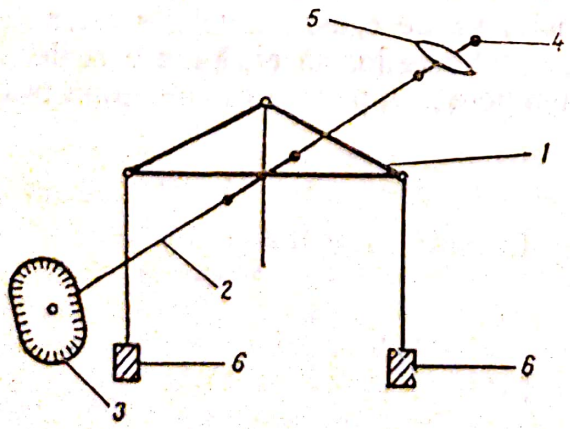


Fig. 28. Ultramicrobalanța cu fir de cuarț

Obiectul ce se cîntărește este contrabalansat cu ajutorul unui obiect asemănător, echilibrul final obținîndu-se prin rotirea tamburului de torsionare care

în prealabil a fost calibrat în unități de masă. Indicarea masei se face prin proiectare cu ajutorul unui microscop cu proiecție optică. Balanțele de acest tip pot fi utilizate pentru cîntărirea maselor de ordinul microgramelor cu precizie de 1%.

Pentru cîntăriri mai puțin precise nu se recomandă balanțe analitice, ci balanțe tehnice și, mai ales, balanțele de mînă care au o precizie de 10 mg.

4.1.2. Cîntărirea la o balanță analitică cu amortizor

La efectuarea unei cîntăriri corecte trebuie să se execute și să se țină seama de o anumită ordine a operațiilor. Astfel mai întîi se conectează balanța la sursa de curent și apoi cu ajutorul tamburului din fața balanței se coboară foarte încet dispozitivul de aretare pentru ca prismele să vină lin în contact cu plăcile și să nu se lovească de ele. Numai atunci cînd pîrghia începe să oscileze se poate accelera puțin mișcarea, rotind butonul pînă la capăt. Pentru determinarea poziției acului există în fața acestui ac indicator o scală specială. De ambele părți ale diviziunii din mijloc de pe scală se află cîte 10 diviziuni. Dacă se consideră diviziunea din mijloc zero, atunci diviziunile din dreapta sînt pozitive, iar cele din stînga sînt negative. La balanțele cu proecție optică, imaginea microscalei apare pe un ecran ce se află în fața balanței, deasupra butonului de aretare. La mișcarea acului, imaginea scalei gradate se deplasează pe ecran. Balanța avînd amortizor, acul oscilează foarte puțin și se oprește; o dată cu el se oprește și imaginea scalei.

La balanța neîncărcată, punctul zero al scalei trebuie să coincidă cu linia indicatoare de pe ecran; dacă nu coincid, atunci se reglează scala cu ajutorul unui șurub mic, așezat în fața balanței.

Balanța fiind arătată, se pune obiectul ce se cîntărește pe platanul din stînga al balanței, după ce în prealabil a fost lăsat la temperatura camerii, iar pe platanul din dreapta al balanței se pun masele etalonate de ordinul gramelor. Decigramele și centigramele se lasă să cadă pe o tijă, cu ajutorul unui dispozitiv manevrat cu două tambure, situat în partea dreaptă a balanței; Miligramele și zecimile de miligram se citesc pe scala gradată proiectată pe ecran. Diviziunile mari de pe scală corespund la miligrame întregi și sînt marcate cu numere de la 1 la 10, cu semnul plus (+) sau minus (—). Semnul (+) arată că valoarea citirii trebuie adăugată la suma maselor etalonate de pe balanță. Dacă linia indicatoare se află în partea negativă a scalei atunci numărul miligramelor și zecimilor de miligram citite pe scală se scad din masele etalonate de pe balanță. De exemplu, dacă totalul maselor etalonate așezate pe balanță este 13,65 g și citirea pe ecran este 3,4 mg (0,0034 g), atunci cînd citirea este pozitivă, masa obiectului va fi: 13,6500+0,0034=13,6534 g; dacă citirea este negativă, masa obiectului va fi: 13,6500—0,0034=13,6466 g. După ce s-a terminat cîntărirea, se ridică obiectul și masele etalonate de pe balanță și se aduce balanța la zero.

Scanned with OKEN Scanner

Determinarea punctului zero la balanțele fără amortizor.

În cazul balanțelor cu oscilații libere, ar fi necesar un timp prea îndelungat pentru amortizarea oscilațiilor prin frecarea acului indicator și a celorlalte părți mobile ale balanței cu aerul, și de aceea se procedează la determinarea punctului zero, care se face înaintea fiecărei cîntăriri.

Pentru a evita semnele plus și minus la notarea oscilațiilor, se consideră diviziunea centrală de pe scala gradată din fața acului indicator ca 10, iar prima diviziune din stînga se consideră zero și ultima din dreapta 20.

Cînd balanța se oprește în așa fel încît acul pîrghiei să oscileze între limite mici, se poate determina punctul zero fără a nota oscilațiile. În acest caz se observă, de fapt, în jurul cărei diviziuni are loc oscilația acului indicator. Această metodă de cîntărire, numită *metoda oscilațiilor scurte*, necesită o anumită îndemînare la punerea în funcțiune a balanței.

De obicei, după coborîrea pîrghiei pe cuțite, acul oscilează un timp oarecare în jurul poziției de echilibru. Acest punct de echilibru (punct zero) se determină prin cîteva citiri pe scală, fără a aștepta oprirea balanței. Pentru determinarea punctului zero adică a mediei aritmetice a indicațiilor acului, observate la oscilațiile balanței neîncărcate, se procedează astfel: se coboară atent pîrghia pe cuțite, se observă mișcarea acului balanței; primele oscilații (2—3) nu se citesc, deoarece sînt incorecte, datorită șocului produs la deschiderea balanței,

Este indicat ca citirile să se facă în felul următor: un număr impar de oscilații (1 sau 3) la dreapta și un număr par de oscilații (2 sau 4) la stînga diviziunii 10.

Se face media deviațiilor din stînga, media deviațiilor din dreapta, iar punctul zero este media acestor medii.

Exemplu:

La stînga	La dreapta
8,9	11,3
9,1	11,2
	11,1
18,0 : 2=9	33,6 : 3=11,2

Punctul zero

$$\frac{9+11,2}{2} = 10,1$$

Pentru control se repetă determinarea punctului zero.

Este ușor să se arate că această valoare (10,1) este adevăratul punct zero, prin calcularea deviațiilor acului de fiecare parte a lui:

Stînga: 10,1—9=1,1 diviziuni.

Dreapta: 11,2—10,1=1,1 diviziuni.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă se ia o singură oscilație într-o parte a diviziunii din mijloc și două oxcilații în cealaltă parte, punctul zero se poate calcula și după relația:

$$l_0 = \frac{l_1 + 2l_2 + l_3}{4},$$

în care:

l_0 este valoarea punctului zero;
l_1 și l_3 sînt valorile oscilațiilor din dreapta;
l_2 este valoarea oscilației din stînga.

În cazul în care punctul zero diferă mult de 10 (de exemplu este mai mare decît 12 sau mai mic decît 8) înseamnă că balanța este dereglată. Deseori, devierea punctului zero se datorează depunerii de murdării pe talerele balanței; de cele mai multe ori însă se produce din cauza neegalității celor două momente și pentru reglare se măresc sau se micșorează brațele balanței, prin rotirea unor piulițe speciale ce se găsesc la capetele pîrghiei.

Reguli de cîntărire.

— Nu se încarcă niciodată balanța peste sarcina maximă.
— nu se așează pe talerele balanței obiecte calde sau foarte reci, obiectul cîntărit trebuie să aibă temperatura balanței;
— înaintea cîntăririi trebuie să se determine și să se verifice punctul zero;
— așezarea obiectelor și a maselor etalonate pe talerele balanței, scoaterea lor și, în general, atingerea balanței se poate face numai după aretarea ei;
— tamburul mecanismului de aretare trebuie manevrat foarte încet;
— se va evita oscilația talerelor balanței;
— în timpul cîntăririi ușile balanței sînt închise;
— masele etalonate se manevrează numai cu penseta și se păstrează la locurile lor, în cutie;
— cutia cu mase etalonate se deschide numai în timpul așezării maselor etalonate pe talerul balanței sau cînd ele se pun la loc;
— după terminarea cîntăririi se controlează dacă balanța este aretată și dacă toate ușile sînt închise;
— rezultatele se notează îngrijit în caietul de laborator;
— fiecare analiză sau grup de analize legate între ele, se execută la aceeași balanță și cu aceeași cutie cu mase etalonate;
— dimensiunile vasului în care se cîntărește substanța nu trebuie să fie prea mari;
— la balanța analitică nu se fac cîntăriri aproximative, care nu necesită o exactitate mare. Pentru acestea se folosesc balanțele tehnice.

Eliminarea efectului neegalității lungimii brațelor. Reducerea masei obiectului la valoarea exactă în vid.

Cîntărirea directă nu conduce la aflarea exactă a masei obiectului, din cauza erorilor ce pot proveni datorită inegalității lungimii brațelor și din cauză că se face cîntărirea în aer. În mod obișnuit, aceste erori sînt neglijate deoarece ele

Scanned with OKEN Scanner

au aproape același efect atît asupra masei substanței cîntărite s cît și asupra masei constituentului de analizat c. Prin urmare, ele nu afectează final rezultatele, adică procentajul în constituent.

Procentajul în constituent p se găsește după relația:

$$p\,\% = \frac{c}{s} \cdot 100$$

Dacă lungimea celor două brațe este inegală și dacă masele găsite c și s sînt de exemplu, cu 1% mai mici decît valorile adevărate, rezultatul este același ca și atunci cînd nu s-au luat în considerare aceste erori:

$$p\,\% = \frac{c+0{,}01\,c}{s+0{,}01s} \cdot 100 = \frac{1{,}01\,c}{1{,}01\,s} \cdot 100 = \frac{c}{s} \cdot 100$$

Totuși, în anumite cazuri, este necesar să se cunoască adevărata masă a substanței sau obiectului și atunci, erorile provenite din inegalitatea lungimii brațelor sau datorită cîntăririi în aer nu mai pot fi neglijate. De exemplu, aceste erori nu pot fi neglijate la calibrarea maselor etalonate, la determinarea capacității de măsurare a vaselor pentru lichide sau gaze (etalonarea vaselor); la determinarea masei atomice a elementelor ș.a. Uneori, masa adevărată trebuie să fie cunoscută chiar în analiză. De exemplu, azotul conținut în salpetru este găsit prin măsurarea volumului de gaz NO, format din reacția:

$$NaNO_3 + 3\,FeCl_2 + 4\,HCl = 3FeCl_3 + NaCl + 2\,H_2O + NO\uparrow$$

Masa oxidului de azot se găsește prin calcul din volumul de NO măsurat. În acest caz, erorile de cîntărire nu mai sînt compensate și prin urmare trebuie cunoscută adevărata valoare a masei de salpetru luat spre analiză.

Corecția pentru inegalitatea lungimii brațelor balanței.

Se cunoaște că balanța este o pîrghie de ordinul întîi, cu brațe egale. Cîntărirea este corectă numai dacă brațele sînt exact de aceeași lungime. Practic, această egalitate este aproape exactă dar nu absolut exactă. Prin urmare, cele două brațe ale balanței se pot considera mai puțin sau mai mult inegale. Metodele de cîntărire folosite caută să elimine pe cît se poate efectul acestei inegalități.

Dubla cîntărire. După această metodă obiectul cîntărit de masă P_1 este așezat pe platanul din stînga iar masele etalonate pe platanul din dreapta.

Cîntărirea este apoi repetată așezînd obiectul pe platanul drept și masele etalonate pe cel stîng. Dacă brațele balanței sînt exact egale în lungime, atunci masa P_2 a maselor etalonate va coincide cu P_1. În realitate, din cauza inegalității lungimii celor două brațe, va exista o mică diferență între masele P_1 și P_2.

Dacă se notează masa adevărată a obiectului prin P și lungimile celor două brațe prin l_1 și l_2, aplicînd principiul egalității celor două momente se obține:

$$l_2 P = l_1 P_1,$$

$$l_1 P = l_2 P_2,$$

Înmulțind cele două ecuații, termen cu termen, va rezulta:

$$l_1 \cdot l_2 \cdot P^2 = l_1 \cdot l_2 \cdot P_1 \cdot P_2$$

de unde

$$P = \sqrt{P_1 P_2}$$

Atunci, masa adevărată a obiectului este media geometrică a celor două mase P_1 și P_2. Dacă valorile P_1 și P_2 diferă foarte puțin între ele, media geometrică este aproape identică cu media aritmetică și, în cazul acesta:

$$P = \frac{P_1 + P_2}{2}.$$

Metoda substituției. În această metodă, obiectul este plasat pe unul dintre talere și echilibrat cu un material oarecare (tară) pe celălalt taler. Obiectul este înlocuit cu masele etalonate necesare pînă la stabilirea echilibrului balanței. Deoarece obiectul și masele etalonate se află pe același taler al balanței, este înlăturată astfel acțiunea inegalității celor două brațe.

Metoda reducerii masei obiectului la valoarea adevărată (în vid). Conform principiului lui Arhimede, un obiect cîntărit în aer este mai ușor decît în vid. Masa adevărată a obiectului diferă de cea cîntărită cu valoarea masei aerului deslocuit de el. Dacă volumele obiectelor ce se cîntăresc și a maselor etalonate ar fi egale, influența aerului ar fi de asemenea egală, iar la mase egale așezate pe talerele balanței se obține echilibrul balanței. De obicei, densitatea maselor etalonate este mai mare decît densitatea obiectului cîntărit și deci volumul obiectului este mai mare decît cel al maselor etalonate; astfel obiectul deslocuiește o cantitate mai mare de aer decît masele etalonate. Prin urmare, în aer, obiectul este echilibrat de o masă etalonată mai mică ceea ce conduce la erori la cîntărire.

În acest caz, corecția adusă este egală cu diferența dintre volumul obiectului și al maselor etalonate deinmulțită cu densitatea aerului ρ_a. Dacă masa obiectului în aer este P și densitățile obiectului și maselor etalonate sînt ρ_{ob} și $\rho_{m \cdot e}$, atunci volumul obiectului este egal cu masa lui deîmpărțită la densitate. Masa obiectului în vid P_0 va fi:

$$P_0 = P + \rho_a \cdot \left(\frac{P}{\rho_{ob}} - \frac{P}{\rho_{m \cdot e}} \right).$$

Densitatea aerului ρ_a depinde de presiunea, temperatura și umiditatea aerului și se poate calcula dintr-o relație corespunzătoare. Aceste calcule nu sînt necesare pentru lucrări analiticebo șinuite. Valoarea $\rho_a = 0{,}00123$ g/cm³ este suficient de precisă pentru scopuri practice. Densitatea maselor etalonate poate fi luată 8,40 g/cm³ pentru alamă și 2,63 g/cm³ pentru aluminiu.

Scanned with OKEN Scanner

4.2. Proba de analiză

4.2.1. Pregătirea substanțelor pentru analiză.

O importanță deosebită pentru analiza cantitativă o prezintă și pregătirea substanțelor asupra cărora urmează să se efectueze analiza. Pregătirea atentă a probelor permite să se evite introducerea unor erori ce ar putea să afecteze rezultatele determinărilor. În funcție de natura substanțelor și de scopul urmărit în analiză, procedeele utilizate pentru pregătirea probelor ce se analizează pot să difere. Astfel, gradul minim de măcinare al substanțelor variază în limite destul de largi, în funcție de proprietățile fizice ale lor, ca : masa specifică, duritatea, fragilitatea, caracterul clivajului ș.a. De asemenea gradul de dispersie, pînă la care trebuie sfărîmată proba, înainte de analiză, depinde și de posibilitatea de a reacționa a diverșilor constituenți existenți în probă cu componenții aerului (apa, oxigenul, bioxidul de carbon ș.a.), precum și de gradul de omogenitate al probei.

Atunci cînd se cercetează compoziția atomică a unei substanțe, deci cînd se urmărește un scop științific, se cere ca substanța analizată să fie cît se poate de pură. În cazul cînd se face o analiză tehnică, pentru a se obține o imagine justă asupra compoziției unei mase mari de substanță (de exemplu a unei șarje) se urmărește obținerea unei probe care să reprezinte exact compoziția medie a întregii cantități de material.

Pentru o analiză cu scop științific, pregătirea substanței pentru analiză constă în îndepărtarea, pe cît posibil a impurităților, adică trebuie să se obțină substanțe în stare chimic pure.

Purificarea substanțelor se poate face prin diverse procedee: recristalizare, sublimare, distilare simplă, distilare fracționată, extracție cu solvenți ș.a.

În al doilea caz, adică atunci cînd se cere să se determine un constituent, un grup de constituenți sau toți constituenții din compoziția naturală a unei materii prime, a unui produs intermediar din mersul fabricației, a unui obiect, a unui aliment ș.a., nu se mai face purificarea substanței, ci ea se analizează așa cum se prezintă.

Luarea probei medii

Pentru analizele tehnice are mare importanță luarea probei medii pentru că, de această operație depinde gradul pînă la care rezultatele analitice corespund compoziției exacte a materialului analizat. Deoarece analiza compoziției medii a unei cantități foarte mari de substanță, de zeci și sute de tone, se face cu ajutorul probelor de ordinul fracțiunilor de gram pînă la 1 g, urmează ca luarea probei medii să se facă cu multă grijă. Proba medie dintr-un gaz și dintr-o soluție se ia relativ ușor, deoarece gazele și soluțiile sînt omogene (sînt și cazuri de produse naturale neomogene, de ex. apa din fundul unei mări diferă de cea de la suprafață). De asemenea, substanțele solide de granulație mică, în pulbere, sînt relativ omogene și cu cît substanța este mai fin divizată, cu atît este mai omogenă.

Scanned with OKEN Scanner

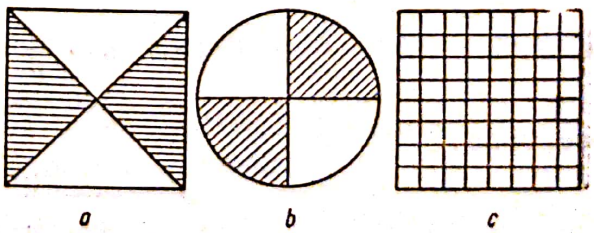
Materialele cu granulație mare sînt de cele mai multe ori neomogene; ele fiind formate din granule sau bucăți de compoziție diferită, repartizate neomogen în material (bucățile cu masă specifică mai mică se găsesc mai sus decît bucățile cu masă specifică mai mare). Mai precis, orice porțiune, oricît de mare, dintr-un produs neomogen, nu va avea o compoziție identică cu cea a intregului material ce trebuie analizat, probabilitatea unei astfel de coincidențe este foarte mică. Totuși, cu cît proba care se ia este mai mare și, cu cît este mai fin divizată, cu atît proba medie este mai apropiată în ceea ce privește compoziția ei de compoziția întregului material analizat. Pentru ca analiza să fie corectă, este suficient ca diferența dintre procentul în constituent analizat din proba luată și procentul în constituent din material să fie mai mică decît exactitatea cerută în analiză.

Tehnicile de luare a probei medii sînt diferite, în cazuri diferite. Pentru fiecare tip de material sînt instrucțiuni speciale de luare a probei care țin cont de caracteristicele specifice ale materialului, de cantitatea luată, de scopul propus în analiză ș.a. Instrucțiunele de luare a probei sînt date în manuale ce se ocupă de tehnicile pentru analiză.

Luarea unei probe pentru analiză se bazează pe următorul principiu: proba medie trebuie să fie compusă dintr-un număr cît mai mare posibil de porțiuni din substanță, luate din diferite părți ale întregei cantități. Materialul de analizat, nefiind omogen, nu are o compoziție uniformă, de unde reiese clar necesitatea luării mai multor porțiuni din diferitele părți ale materialului, din care apoi să se obțină o probă medie care să difere cît mai puțin de compoziția medie a întregului material.

Prima probă medie obținută în acest mod nu este supusă direct analizei, deoarece este prea mare și foarte eterogenă. Bucățile mari se sfărîmă, materialul obținut se amestecă și apoi se procedează la reducerea mărimii probei prin diverse metode. O metodă deseori folosită este metoda sferturilor. În acest procedeu, masa de material obținută prin sfărîmare și amestecare se întinde într-un strat în formă de pătrat sau cerc (fig. 29 *a* și *b*). Pătratul sau cercul este împărțit apoi în patru sectoare egale. Se ia cîte o pereche de sectoare opuse, se amestecă separat și din nou se pulverizează. Materialul rezultat, care este acum mult mai omogen, se întinde din nou într-un strat de aceeași formă și, iarăși se ia jumătate. Operația se repetă de cîteva ori, pînă cînd partea rămasă are circa 25 g.

Din materialul, astfel prelucrat, se pot lua probe cu ajutorul unei sonde pentru luat probe solide. Alteori, proba obținută prin metoda sferturilor se macină mai fin cu ajutorul unei mori. Pulberea obținută se așază pe o suprafață lucioasă sub formă de pătrat, care se împarte apoi în altele mai mici (fig. 29 *c*). Din fiecare pătrățel se iau cantități egale încît să se obțină final 10— 15 g probă, care este apoi cernută printr-o sită cu un anumit diametru al ochiurilor. Materialul



a *b* *c*

Fig. 29 Luarea probei medii

rămas pe sită se pulverizează în mojar, se cerne din nou, repetîndu-se această operație pînă cînd toată pulberea trece prin sită. Această pulbere este, de obicei, proba medie a materialului de cercetat. Din acest material se iau probele pentru analiză. În multe cazuri, mărunțirea poate cauza schimbări în substanță; se poate oxida sau pierde parțial apa de cristalizare și de aceea mărunțirea finală trebuie făcută rapid, uneori sub un strat de lichid, care protejează substanța de contactul cu aerul. O atenție deosebită trebuie acordată luării corecte a probei medii pentru semimicro și microanalize, deoarece proba pentru astfel de analize este cu mult mai mică.

4.2.2. Mărimea probei de analiză.

O problemă importantă care se pune la luarea probei medii este aceea a cantității minime de substanță, necesară pentru analiză. Aceasta depinde de mai mulți factori: de dimensiunile granulelor; de gradul de omogenitate al substanței, în special de uniformitatea repartiției diferitelor granule de substanță; de masa specifică a granulelor; de diferența admisă între compoziția probei și compoziția substanței de analizat adică de exactitatea cerută în analiză.

Pentru a calcula dependența cantității minime de substanță ce se ia într-o analiză de parametrii amintiți, se presupune un material în care granulele substanței ce trebuie determinată sînt repartizate în mod uniform între granulele rocii sterile, care nu conține această substanță. Pe lîngă aproximarea făcută că materialul este omogen, se mai consideră că și masele specifice ale granulelor substanței ce se determină și ale sterilului sînt indentice.

Dacă constituentul analizat se află în proporție de $p\%$ în material, pentru ca în proba medie să existe probabilitatea de a se afla cel puțin o granulă de constituent analizat, este necesar să se ia, cel puțin, $100/p$ granule material.

Luînd $n \cdot \frac{100}{p}$ granule material (n = număr întreg) înseamnă că s-au luat n granule constituent.

În cazul cînd se iau și fracțiuni de granulă din material ($a<1$) atunci la $(n+a) \cdot \frac{100}{p}$ granule material nu mai corespund n granule constituent ce se determină, dacă procentajul rămîne același. Păstrîndu-se însă numărul particulelor de constituent determinat tot n, înseamnă că trebuie modificat procentajul care va fi p'.

Din relația de trei simplă se exprimă p':

$$(n+a) \cdot \frac{100}{p} \longrightarrow n$$
$$100 \longrightarrow p'$$

de unde:

$$p' = \frac{100 \cdot n}{(n+a) \cdot \frac{100}{p}} = \frac{n}{n+a} p$$

Noul conținut procentual nu se poate calcula, deoarece nu se știe mărimea lui a și considerînd tot procentajul p se introduce o eroare relativă % dată de:

$$e_r\,\% = \frac{p-p'}{p} \cdot 100$$

adică:

$$e_r\,\% = \frac{p-\frac{n}{n+a}p}{p} \cdot 100.$$

Făcînd calculul:

$$e_r\% = \frac{a}{n+a} \cdot 100$$

Se consideră aceste diferențe pînă la o granulă de material ($a=1$) și atunci:

$$e_r\,\% = \frac{1}{n+1} \cdot 100$$

Dacă se neglijează 1 față de n (deoarece $n>>1$):

$$e_r\,\% = \frac{100}{n}$$

de unde

$$n = \frac{100}{e_r\%}$$

Numărul minim de granule de material N ce trebuie luate în analiză este:

$$N \geqslant n\,\frac{100}{p}$$

înlocuind pe n în funcție de eroarea relativă la sută admisă, rezultă:

$$N \geqslant \frac{100}{e_r\%} \cdot \frac{100}{p}.$$

Trecînd la cantitate și considerînd granulele perfect sferice se obține relația:

$$q \geqslant \frac{100}{e_r\,\%} \cdot \frac{100}{p} \cdot \frac{\pi}{6} \cdot d^3\rho$$

în care:

q este cantitatea minimă de material conținută în probă, măsurată în grame;
p — procentul în constituent ce se analizează din material;
$e_r\,\%$ — eroarea relativă la sută admisă în analiză;
π — constantă=3,14;
d — diametrul granulelor exprimat în cm;
ρ — densitatea granulelor în g/cm³.

În raționamentul prezentat s-a considerat că particulele de steril nu conțineau constituentul de analizat și invers, adică în probă existau separat particule pure de constituent analizat și particule de steril.

Ținînd seama de faptul că particulele constituentului ce se determină nu sînt de obicei curate ci ele conțin numai un anumit procent ($b\%$) din acest constituent, rezultă că o granulă care conține constituentul ce se determină nu se găsește în $100/p$ granule de material, ci în b/q granule din acest material.

Rezultă astfel:

$$q \geqslant \frac{100}{e_r\%} \cdot \frac{b}{p} \cdot \frac{\pi}{6} \cdot d^3 \cdot \rho$$

Din această relație rezultă următoarea concluzie: cantitatea minimă de material necesară pentru analiză trebuie să fie cu atît mai mare, cu cît sînt mai mari, diametrul și densitatea granulelor, precizia cerută în analiză ($e_r\%$ mai mică) și raportul dintre conținutul procentual în constituent determinat al granulelor care conține acest constituent (b) și conținutul procentual în granule de constituent analizat față de numărul granulelor de material (p).

Se remarcă următoarele: în expresia dată nu s-a luat în considerare neomogenitatea posibilă a materialului, iar calculul după această relație este dificil din cauza unei serii de date nedeterminate.

Pentru calcularea mărimii probelor se folosește des o relație empirică, mai simplă:

$$q \geqslant k \cdot d^a$$

în care:

q este cantitatea de probă exprimată în kg;
d — diametrul granulelor, exprimat în mm;
k și a — coeficienți empirici care depind de caracterul substanței.

De exemplu, pentru un material omogen, în cazul unor granule care se pisează ușor: $k=0{,}06$ și $a=1{,}8$; pentru zăcăminte de omogenitate medie și cu o capacitate de sfărîmare medie: $k=0{,}1$ și $a=2$, iar pentru un zăcămînt neomogen: $k=0{,}18$ și $a=2{,}25$.

Așa cum reiese din ultima expresie, în cazul materialelor care nu sînt fin divizate, proba medie este foarte mare. De aceea se procedează cum s-a arătat mai sus la mărunțirea materialului și cernerea lui pînă cînd diametrul particulelor permite luarea unei probe de 1 g sau chiar de ordinul decigramelor.

Mărimea probei de analiză depinde de o serie de factori: de dimensiunile vaselor și aparatelor folosite pentru analiză; de compoziția substanței analizate și, în special, de conținutul procentual al constituentului care se determină, apoi de compoziția și forma precipitatului obținut la analiză. Cantitatea de precipitat obținut la analiză trebuie să permită o ușoară filtrare, spălare și calcinare și, pe de altă parte, să permită și o cîntărire precisă. Atunci cînd se lucrează cu precipitate cristaline, mărimea probei pentru analiză poate fi cu mult mai mare decît în cazul precipitatelor amorfe, gelatinoase. De exemplu, pe o hîrtie de filtru obișnuită, cu diametrul de 7 cm, se pot filtra ușor chiar

Scanned with OKEN Scanner

0,5 g sulfat de bariu, în timp ce în cazul hidroxidului de aluminiu sau de siliciu este destul de greu să se lucreze cu cantități corespunzătoare la 0,1 g oxid de aluminiu sau bioxid de siliciu.

La luarea probei medii și a probei pentru analiză trebuie avut în vedere faptul că aproape toate substanțele sînt într-o anumită măsură umede, adică conțin așa-numita apă higroscopică. Cu timpul, sau prin triturare și fărîmițare, conținutul în apă al substanței poate varia, din această cauză se va modifica și conținutul tuturor celorlalți constituenți ai substanței. La o micșorare a umidității, conținutul procentual al tuturor constituenților se mărește corespunzător și, din contră, la o mărire a umidității se micșorează. În cazul variației umidității nu este necesar să se facă o nouă analiză a substanței ; este suficient să se cunoască cum s-a modificat umiditatea și apoi să se refacă calculul corespunzător al rezultatelor analizei.

În multe cazuri se cunoaște nu numai compoziția calitativă a substanței de analizat ci, cu oarecare aproximație și compoziția cantitativă și de aceea este posibil să se calculeze mărimea probei.

Exemplu 1. Să se găsească cantitatea de alaun ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$) care trebuie să fie luată pentru determinarea aluminiului sub formă de Al_2O_3.

Dacă ionii de Al^{3+} se precipită sub formă de $Al(OH)_3$, care este voluminos și relativ greu de filtrat și spălat, se va lua cantitatea maximă 0,1 g pentru forma cîntărită.

$2 \cdot 474$ g $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ conduc la 102 g Al_2O_3

X g alaun ..... conduc la 0,1 g Al_2O_3

$$X = \frac{0{,}1 \cdot 948}{102} \approx 0{,}9000 \text{ g alaun.}$$

În practică, se ia o cantitate apropiată de cea calculată.

Exemplu 2. Să se găsească cantitatea dintr-un aliaj de plumb, ce conține circa 65—67% Pb, care trebuie să fie luată pentru determinarea plumbului sub formă de sulfat de plumb.

Precipitatul de $PbSO_4$, fiind cristalin, se va calcula astfel :

207 g Pb conduc la 303 g $PbSO_4$

x g Pb conduc la 0,3000 g $PbSO_4$

$$x = \frac{0{,}3000 \cdot 207}{303}.$$

Din media conținutului în Pb (66%) a acestui aliaj se calculează cantitatea y de aliaj, care conține cantitatea calculată x de plumb.

66 g Pb sînt conținute în 100 g aliaj

x g Pb sînt conținute în y g aliaj

$$y = \frac{100 \cdot x}{66} = \frac{100 \cdot 0{,}3000 \cdot 207}{303 \cdot 66} = 0{,}3105 \text{ g aliaj.}$$

Scanned with OKEN Scanner

Cantitatea minimă de probă ce poate fi luată spre analiză în cazul cînd dispunem de puțină substanță, se poate calcula avînd în vedere obținerea unei exactități bune la cîntărire.

Eroarea relativă procentuală introdusă la cîntărire depinde în primul rînd de masa măsurată și de sensibilitatea balanței, pentru că:

$$e_r\,\%_0 = \frac{e_a}{A} \cdot 100$$

în care:

e_r % este eroarea relativă procentuală;

A — mărimea masei cîntărite;

e_a — eroarea absolută care este egală cu valoarea în mg a unei diviziuni (sensibilitatea balanței) înmulțită cu numărul diviziunilor cu care se poate greși în plus sau în minus la citirea pe scala gradată din fața acului indicator.

În cazul macrobalanțelor analitice, așa cum s-a arătat, pentru cazurile cele mai bune, valoarea unei diviziuni este de 0,1 mg și pentru majoritatea macrobalanțelor, de 0,2 mg.

Dacă se admite o abatere la citire de o diviziune, atunci $e_r\,\% = \frac{0{,}2 \cdot 1}{A} \cdot 100$, de unde se poate afla A, cantitatea de substanță, formă cîntărită, ce se poate măsura la o asemenea balanță:

$$A = 20/e_r\,\%.$$

Știind că erorii relative la cîntărire îi revine a treia parte din totalul erorilor, atunci cînd se admite o precizie totală în determinare de 0,1%, eroarea relativă procentuală ce se face la cîntărire este de 0,03%. Înlocuind rezultă:

$$A = \frac{20}{0{,}03} = 666 \text{ mg}.$$

Aceasta reprezintă cantitatea minimă de precipitat adus la forma stabilită ce se poate cîntări cu balanța analitică. În funcție de exactitatea cerută în analiză variază corespunzător și valoarea lui A.

La cîntărirea cantităților mai mici de substanță, exactitatea cîntăririi devine mică sau complet nesatisfăcătoare la o macrobalanță. De exemplu, dacă s-ar pune problema să se cîntărească o cantitate egală cu 10 mg la o macrobalanță cu sensibilitatea de 5 diviziuni/mg, atunci eroarea relativă procentuală este:

$$e_r\,\% = \frac{0{,}20}{10} \cdot 100 = 2$$

iar dacă s-ar cîntări 1 mg, exactitatea la cîntărire devine complet nesatisfăcătoare;

$$e_r\,\% = \frac{0{,}2}{1} \cdot 100 = 20.$$

Pentru cîntărirea cantităților mici de substanță se folosesc balanțe mult mai sensibile cum sînt: semimicrobalanțele, microbalanțele sau ultramicrobalanțele.

Scanned with OKEN Scanner

4.2.3. Luarea probei pentru analiză.

Masa probei luate se determină totdeauna prin diferența a două cîntăriri. Într-o fiolă de cîntărire cu capac se introduce substanța din care se face analiza (aproximativ de 2—3 ori mai mult decît proba calculată), avînd grijă să nu se depășească 2/3 din înălțimea fiolei pentru că altfel se iau greu probele. Se cîntărește cu o precizie pînă la a patra zecimală, cînd se utilizează o macrobalanță pentru cîntărire.

Se consideră valoarea cîntăririi A_1. Se lasă să cadă din fiolă în paharul de analiză o anumită cantitate de substanță și se cîntărește din nou fiola cu aceeași exactitatea. Valoarea cîntăririi este A_2. Prin diferența celor două cîntăriri, $A_1 - A_2 = A$, se află masa de substanță luată spre analiză. Mărimea probei luate A nu trebuie să fie mai mică decît cea calculată, luînd în considerare exactitatea la cîntărirea produsului format prin precipitare, forma precipitatului format, suprafața hîrtiei de filtru sau capacitatea creuzetului cu masă filtrantă, procentul în component de analizat, conținutul în materialul de analiză, posibilitatea de spălare a precipitatului ș.a.

La luarea probei din fiolă trebuie să se acorde o mare atenție încît să nu se piardă din substanță. Lovind cu grijă fiola, de obicei de marginea paharului, se scutură în pahar sau, invers, în fiolă, particulele rămase pe marginea acesteia și se pune capacul, ținînd fiola deasupra paharului.

Pentru un chimist experimentat este destul de ușor să aprecieze din ochi cantitatea de substanță care trebuie luată pentru a obține o probă potrivită. Pentru un chimist începător, care ia o probă pentru prima oară, nu este de loc simplu să aprecieze dacă a scos o cantitate suficientă de substanță. Numai a doua cîntărire arată dacă s-a scos prea puțină sau prea multă substanță. În primul caz se poate remedia situația adăugînd în pahar încă o cantitate de substanță, cu toate că, în general, aceasta nu este de dorit deoarece adăugări repetate, legate de deschiderea și închiderea fiolei duc la pierderi de substanță. În al doilea caz, proba trebuie aruncată și luată o a doua probă. Pentru ușurarea lucrării este necesar ca fiola să conțină o cantitate mică de substanță și să se cunoască masa fiolei goale.

Pentru substanțele stabile la aer, probele se pot lua și pe o sticlă de ceas sau într-o capsulă mică. În acest caz se cîntărește sticla de ceas sau capsula și se notează masa ei cu A_1; se adaugă din borcanul cu substanță, cu ajutorul unei spatule, o anumită cantitate și se cîntărește din nou. Se obține valoarea A_2. Prin diferența $A_2 - A_1$ se află mărimea probei A. Se trece apoi substanța de pe sticla de ceas în paharul de analiză, prin spălare cu ajutorul unei pisete (stropitor). Sticlele de ceas se folosesc mai ales atunci cînd trebuie să se ia o anumită cantitate precisă de substanță pentru a prepara soluții de anumite concentrații, la balon cotat. Prin adăugare sau luare din substanță de pe sticla de ceas, se ajunge la valoarea calculată a mărimii masei de substanță necesară, în funcție de concentrația soluției și de volumul balonului. Trecerea substanței de pe sticla de ceas în balon se face prin spălarea sticlei de ceas

deasupra unei pîlnii atașată la un balon cotat. După spălarea sticlei de ceas, se spală pîlnia, coada pîlniei, gîtul balonului și se adaugă dizolvantul potrivit pînă aproape de semnul balonului. Se lasă să ia temperatura camerei de lucru, se agită bine și se aduce la semn.

Pentru prepararea soluțiilor de concentrație aproximativă (de exemplu soluții procentuale), proba se poate lua pe o sticlă de ceas, cîntărind la o balanță tehnică cu o precizie de 0,01 g.

Nu este permisă cîntărirea probei direct pe talerele balanței sau pe o hîrtie. În primul caz dăunează mult balanței, și nu este posibil să se treacă substanța cîntărită de pe talerul balanței în pahar, fără pierderi ; în al doilea caz, pe lîngă pierderile de substanță, și impreciziunile datorită variației umidității substanței se mai adaugă și impreciziunile mai mari datorită variației umidității hîrtiei care, în general, este foarte higroscopică. Pentru a reduce la minimum variația umidității substanței, la fărîmițarea ei în mojar și la cîntărirea probei, se lucrează de obicei cu substanțe uscate la aer. Pentru a se păstra aceeași umiditate a substanței, fiola nu se ține în exicator ci se păstrează învelită într-o hîrtie într-un sertar. Substanțele perfect uscate, cum sînt cele etalon, se vor păstra neapărat în exicator, în fiole închise sau în eprubete cu dop.

4.3. Dizolvarea probei de analiză

Pentru a putea efectua analiza gravimetrică a unei substanțe, este necesar ca ionii ce se determină să fie eliberați de forțele de atracție ale altor ioni sau particule coexistente în acea substanță. Proba, de obicei substanță solidă, este adusă în starea de soluție, pentru a se putea executa asupra ei o analiză.

Solubilitatea unei substanțe depinde, în primul rînd, de forțele de atracție dintre moleculele acesteia și moleculele dizolvantului precum și de forțele de atracție dintre moleculele dizolvantului, însuși. Astfel, dacă forțele de atracție dintre moleculele substanței și ale dizolvantului (forțele de solvatare) sînt mari, solubilitatea substanței va fi de asemenea mare ; dacă forțele de atracție dintre moleculele dizolvantului vor fi mai mari decît cele dintre moleculele dizolvantului și ale substanței, solubilitatea substanței va fi mică. În felul acesta se explică de ce substanțele polare sînt solubile în dizolvanți polari și cele nepolare în dizolvanți nepolari. Un principiu cu caracter general, care guvernează fenomenul de dizolvare este acela care exprimă legătura strînsă ce există între forțele de solvatare și structura asemănătoare a moleculelor ce se dizolvă cu cea a moleculelor dizolvantului. Forțele de solvatoare, determinante pentru solubilizare, se stabilesc preferențial între grupele de atomi cu structură asemănătoare, din moleculele dizolvantului și ale substanței dizolvate. Cu alte cuvinte, o substanță se dizolvă de preferință în acel dizolvant care are o structură asemănătoare cu ea. Așa se explică, de exemplu, solubilitatea mare a alcoolilor inferiori în apă și a celor superiori în dizolvanți organici. În primul caz solubilitatea se datorează formării de legături de hidrogen

Scanned with OKEN Scanner

între grupele —OH ale alcoolilor și oxigenul moleculelor de apă și invers. Cînd în molecula substanței ce se dizolvă se găsesc grupări cu sarcini electrice ca: $R-COO^-$, $R—NH_3^+$, $R—SO_3^-$, aceasta devine solubilă datorită stabilirii, la dizolvare, a unor forțe ion-dipol. Forțele ion-dipol sînt mai puternice decît cele ce intervin în legăturile de hidrogen și de aceea sărurile sînt, în general, mai solubile în apă decît acidul sau baza de la care au provenit. Solubilizarea substanțelor crește în același timp în dizolvanți nepolari, cu atît mai mult cu cît între radicalul substanței respective și dizolvanți există o asemănare structurală mai mare.

La dizolvarea unei substanțe oarecare se degajă sau se absoarbe o cantitate de energie, cunoscută sub numele de *căldură de dizolvare*. Căldura de dizolvare este considerată în cazul substanțelor polare și îndeosebi în cazul sărurilor anorganice, ca diferența între două efecte energetice: consumul de energie necesar pentru a detașa ionii din rețeaua cristalină a sării și pentru a transmite energia cinetică de translație în soluție și degajarea de energie prin atragerea în jurul fiecărui ion a unui strat de molecule ale dizolvantului (solvatarea ionilor). Acest fenomen de solvatare joacă un rol hotărîtor la dizolvarea sărurilor; acestea se dizolvă numai în dizolvanți ale căror molecule au un moment de dipol electric destul de mare spre a forma ioni-dipol cu ionii lor.

Fenomenul de solvatare se explică prin faptul că forțele de atracție dintre dipoli sînt, în general, mai mici decît forțele de atracție dintre un dipol și un ion oarecare și, de asemenea, pentru că forțele de atracție dipol-dipol scad mult mai repede cu distanța dintre dipoli.

Dacă se revine la cele două efecte energetice corespunzătoare, cu alte cuvinte cel al *energiei de rețea* și cel al *energiei de solvatare*, se poate spune că, după cum predomină unul sau altul din cele două efecte, procesul de dizolvare va fi endoterm sau exoterm. Ca o confirmare a celor de mai sus, se constată faptul că la dizolvarea sărurilor anhidre în apă are loc un proces exoterm, pe cînd dizolvarea hidraților are loc cu absorbație de căldură.

Interesant pentru chimia analitică este nu atît de a lega solubilizarea sărurilor de aceste efecte termice, care sînt cunoscute atunci cînd are loc efectul însuși, cît de a lega tocmai aceste efecte de alte mărimi ce intervin în structura intimă a moleculei, cu scopul de a putea prevedea dacă o anumită substanță va fi sau nu solubilă într-un anumit dizolvant și în ce măsură.

Dizolvarea substanțelor depinde și de condițiile în care are loc procesul. Astfel, creșterea temperaturii mărește viteza de dizolvare deoarece prin încălzire se micșorează energia rețelei cristaline: viteza de dizolvare de asemenea crește mult la fărîmițarea substanței: deci, pentru dizolvarea substanțelor este necesar să se mărească forțele care aduc ionii în soluție.

Dizolvanții sînt aleși în funcție de compoziția și structura materialelor ce se dizolvă, avînd grijă totodată ca excesul de dizolvant să nu împiedice mersul analizei prin complicarea operațiilor următoare și pe cît posibil să poată fi ușor îndepărtat.

Scanned with OKEN Scanner

4.3.1. Dizolvarea pe cale umedă a substanțelor greu solubile în apă.

Din fericire pentru practica analitică, cuvîntul insolubil se referă numai la insolubilitatea în apă. Cu acizi, convenabil aleși, agenți de complexare sau topituri aproape toate substanțele pot fi aduse în soluție.

Dacă substanța conține anioni ai acizilor slabi, atunci ea se dizolvă de obicei într-un acid tare. În acest caz anionul se combină cu ionii de hidrogen formînd produși stabili, deplasînd în felul acesta echilibrul spre dizolvarea substanței:

$$M_mN_n + mnH^+ \rightleftharpoons mM^{n+} + n\ H_mN$$

$$H_mN \rightleftharpoons H_{(m-1)}N^- + H^+$$

$$H_{(m-1)}N^- \rightleftharpoons H_{(m-2)}N^{2-} + H^+$$

$$\vdots$$

$$HN^{(m-1)-} \rightleftharpoons N^{m-} + H^+$$

Dintre toate formele care pot să apară la disocierea acidului slab, forma cea mai puțin disociată va fi în concentrația cea mai mare. Solubilitatea unor astfel de substanțe depinde de concentrația ionilor de hidrogen; de concentrația moleculelor (ionilor) nedisociate ale acidului slab, exprimată prin constantele de disociere ale acestor forme; precum și de produsele de solubilitate ale substanțelor ce se dizolvă.

Sărurile cu produse de solubilitate foarte mici sînt practic insolubile în acizi tari chiar în cazul în care conțin anioni ai acizilor slabi. Așa sînt sulfurile cationilor cu structură exterioară de 18 și 18+2 electroni. Pentru dizolvarea acestor sulfuri se folosesc agenți oxidanți (acid azotic, apă regală ș.a.).

Metalele și aliajele lor se dizolvă în acizi. Dizolvarea metalelor în acizi se explică prin posibilitatea lor de a trimite ioni în soluție. Dacă se cercetează seria tensiunilor, metalele cu potențiale de ionizare mari, pot fi oxidate ușor chiar de către ionii de H^+ și deci aceste metale și aliajele lor se dizolvă în acizi neoxidanți (ex. HCl) după reacția:

$$M(II) + 2H^+ \rightarrow M^{2+} + H_2$$

Metalele așezate după hidrogen în seria tensiunilor se dizolvă numai în acizi cu caracter oxidant (HNO_3, H_2SO_4 conc, apă regală) și punerea în soluție a acestor metale și a aliajelor lor se face printr-un proces de oxidare cu anionii acidului respectiv și nu cu ionii H^+:

$$3M\ (II) + 2NO_3^- + 8H^+ \rightarrow 2\,NO + 3M^{2+} + 4H_2O.$$

Metalele ale căror hidroxizi au caracter amfoter și aliajele lor pot fi dizolvate atît în acizi cît și în soluții alcaline; de exemplu, aliajele de aluminiu, zinc se dizolvă atît în acid clorhidric cît și în hidroxid de sodiu:

$$M(III) + 3H^+ \rightarrow M^{3+} + 3/2H_2$$

$$M(III) + 3HO^- + 3\,H_2O \rightarrow [M(OH)_6]^{3-} + 3/2\,H_2.$$

Dizolvarea în alcalii permite totodată și separarea acestor metale de celelalte metale care nu se dizolvă în acest mediu ca: magneziu, cupru, mangan, fier, cobalt ș.a.

4.3.2. Dezagregarea substanțelor pe cale uscată.

Reacții la temperatură înaltă

Unii autori înțeleg prin *dezagregare* operația generală de dizolvare; alții atribuie noțiunii de dezagregare un domeniu mai restrîns, înțelegînd prin aceasta dizolvarea substanțelor la temperatură ridicată. Substanțele care nu sînt solubile în apă, acizi sau alcalii se aduc în soluție prin dezagregare, adică prin topire cu reactivi săraci în apă sau anhidri. Prin asemenea reacții la temperatură înaltă, conduse pe cale uscată, se pot realiza mijloace mult mai energice de atacare a substanțelor decît în soluție. La fierberea bioxidului de siliciu, de exemplu, cu o soluție de carbonat de sodiu, se formează silicat de sodiu solubil în apă, dar reacția se desfășoară încet. Procesul se desfășoară mult mai repede dacă se topește cuarțul cu sodă la temperatura de calcinare. După răcire, topitura se dizolvă ușor în apă.

Acidul sulfuric diluat, nici la fierbere nu dizolvă hidratul bioxidului de titan. Dacă se folosește însă acid sulfuric concentrat, hidratul bioxidului de titan fin divizat, trece ușor în soluție la o temperatură corespunzătoare temperaturii de fierbere a acidului. Acidul sulfuric concentrat neconținînd apă, are o activitate mai mare, iar sulfatul de titan format nu poate fi descompus prin hidroliză.

Ambele exemple arată, în mod evident, pentru unele cazuri, avantajul reacțiilor de dezagregare, față de dizolvările ce au loc în soluții apoase. La temperaturi atît de înalte, cum nu se pot realiza în soluție, reacțiile decurg mult mai repede, iar reactivii folosiți la dezagregare prezintă o activitate mult mai ridicată decît în prezența apei.

Reacțiile care au loc în topituri pot fi împărțite în trei grupe: reacții acido-bazice, reacții redox și reacții prin sulfurare:

Reacții acido-bazice în topituri.

Topiturile fondanților obișnuiți pot fi privite, în general, ca sisteme acido-bazice fără protoni. În asemenea sisteme anhidre, se numesc acizi, în conformitate cu teoria Lewis, acei ioni sau molecule care au capacitatea de a primi o pereche de electroni (acceptori) și baze, acele substanțe care pot ceda o pereche de electroni (donori). Conform definiției, cationii simpli sînt așadar acizi iar anionii simpli, baze. Între bazele care pun la dispoziție perechea de electroni

Scanned with OKEN Scanner

și acidul care o preia se formează o legătură coordinativă-homeopolară (dativă). Acizii și bazele sînt cu atît mai tari, cu cît este mai puternic caracterul homeopolar al acestei legături. Cu privire la reacțiile de dezagregare este importantă următoarea idee fundamentală: caracterul homeopolar al legăturii acid-bază crește cu temperatura și anume cu atît mai mult cu cît legătura este mai homeopolară la temperatură mai joasă. La o temperatură suficient de ridicată, direcția legăturii perechii de electroni este astfel deformată încît perechea de electroni aparține în aceeași măsură ambelor nuclee și legătura homeopolară coordinativă se transformă într-o legătură pur homeopolară.

La temperatură ridicată, prin medii acide și bazice, conform acestei teorii, se înțeleg acele substanțe ce pot primi sau ceda ionul O^{2-}.

Dezagregare alcalină. Mediile alcaline sînt: hidroxidul de sodiu, hidroxidul de potasiu, carbonatul de sodiu, carbonatul de potasiu, oxizii metalelor alcaline și alții. Topitura acestor substanțe conține ionii metalelor alcaline și anioni oxigenați. Dintre toți ionii metalici, aciditatea ionilor alcalini este cea mai slabă. În aceste topituri alcaline, ionul O^{2-} aparține unor baze puternice care pot să-l cedeze unor acizi puternici la temperatură ridicată (alți ioni metalici afară de ionii metalelor alcaline).

Într-o topitură de carbonat alcalin, ionul carbonic care conține ionul O^{2-} este bază puternică și reacționează astfel:

$$CO_3^{2-} \rightleftharpoons O^{2-} + CO_2$$

Cînd un cation acid puternic, dintr-un oxid, vine în contact cu O^{2-} se formează un oxocomplex solubil, de exemplu:

$$Al_2O_3 + O^{2-} = 2AlO_2^-$$

În cazul acizilor de tărie medie (bioxid de siliciu, trioxid de bor) cu o structură de polimer în lanț sau spațială, în mediu alcalin la temperatură ridicată, macromoleculele depolimerizează în anioni monomeri:

$$(SiO_2)_n + nO^{2-} = nSiO_3^{2-},$$

Această depolimerizare poate fi realizată și cu ajutorul ionilor fluorhidrici (florură de sodiu, fluorură de calciu).

Cînd proba de dezagregat conține cationi acizi tari, ca de exemplu ionii Ba^{2+} din sulfatul de bariu, în topitura alcalină (carbonat sau oxid), anionul carbonat fiind o bază mai tare decît anionul sulfat va forma o legătură parțial homeopolară cu acidul tare (B_a^{2+}) după reacția:

$$Ba^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftharpoons BaCO_3.$$

Scanned with OKEN Scanner

O altă reacție cu caracter asemănător este cea care stă la baza dezagregării silicaților cu amestec de clorură de amoniu și carbonat de calciu. Reacțiile care au loc în această topitură sînt:

$$NH_4^+ + Cl^- \rightleftharpoons HN_3\uparrow + HCl\uparrow$$

$$2HCl + CaCO_3 \rightleftharpoons CaCl_2 + H_2O\uparrow + CO_2\uparrow$$

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftharpoons CaO + CO_2\uparrow$$

$$(SiO_2)_n + nCaO = nCaSiO_3.$$

Dezagregare acidă. Dezagreganți acizi pot fi: pirosulfatul de potasiu și sulfatul acid de potasiu. Prin încălzire, sulfatul acid de potasiu pierde apa transformîndu-se în pirosulfat care mai departe, prin încălzire, eliberează trioxid de sulf datorită legăturii homeopolare slabe dintre ionul sulfat și trioxidul de sulf. Trioxidul de sulf pus în libertate reacționează, la temperatură înaltă, cu substanțe bazice foarte puternice. Prin topire cu pirosulfat de potasiu ($K_2S_2O_7$) se pot dezagrega oxizii metalici greu solubili ca: trioxidul de aluminiu, trioxidul de fier, trioxidul de crom, bioxidul de titan.

Reacțiile de dezagregare sînt:

$$2K^+ + S_2O_7^{2-} \rightleftharpoons K_2SO_4 + SO_3$$

$$Al_2O_3 + 3SO_3 = 2Al^{3+} + 3SO_4^{2-}$$

Oxidul de aluminiu se mai poate dezagrega prin topire cu un amestec de carbonat de sodiu și borax:

$$Na_2B_4O_7 = 2NaBO_2 + B_2O_3$$

$$Al_2O_3 + 3B_2O_3 = 2Al(BO_2)_3$$

$$Al(BO_2)_3 + 2CO_3^{2-} = AlO_2^- + 3BO_2^- + 2CO_2$$

Sisteme acido-bazice ce conțin protoni, la temperaturi înalte. Din această serie de dezagreganți fac parte sărurile de amoniu și acidul sulfuric concentrat.

Acțiunea dezagregantă a acidului sulfuric concentrat la temperatură ridicată, se datorește activității protonului anhidru care scoate ionul O^{2-} din anionul sulfuric, eliberînd trioxid de sulf:

$$2H^+ + SO_4^{2-} \rightleftharpoons H_2O + SO_3$$

La rece, echilibrul se deplasează spre stînga. Trioxidul de sulf reacționează cu oxizi ai ionilor metalici, baze puternice. În acid sulfuric concentrat se dizolvă bioxidul de titan:

$$TiO_2 + 2SO_3 = Ti(SO_4)_2$$

Comportarea sărurilor de amoniu la temperatură înaltă este diferită de cea de la temperatură joasă pentru că, la încălzire, crește bazicitatea anionului. De exemplu: în clorura de amoniu, la temperatura obișnuită, amoniacul este

Scanned with OKEN Scanner

o bază mai puternică decît ionul clorhidric și acceptă un proton de la acidul clorhidric formînd ionul de amoniu:

$$NH_3 + HCl \rightleftharpoons NH_4^+ + Cl^-$$

Prin încălzire crește treptat bazicitatea ionilor Cl^- și la temperatura de sublimare a amoniacului se petrece fenomenul invers de la temperatura obișnuită, adică ionul Cl^- va primi protonul obținîndu-se amoniac și acid clorhidric (gaze). La temperatură ridicată deci, bazicitatea ionului de clor, este mai mare decît a amoniacului. În ordinea tăriei bazicității, la temperatură mare, anionii formează următorul șir:

$$CO_3^{2-} > F^- > Cl^- > I^- > Br^- > SO_4^{2-}$$

La încălzirea unei sări de amoniu cu un oxid al unui ion metalic (acid tare), ionul O^{2-} din oxid va fi eliberat. Ionul metalic se combină cu baza puternică, anionul sării de amoniu, formînd un produs solubil iar O^{2-} bază, se va combina cu protonul formînd apă. Bazicitatea ionului O^{2-} este funcție și de aciditatea cationului; de exemplu, cationul Al^{3+} imprimă ionului O^{2-} o bazicitate mult mai redusă decît ionul Fe^{3+} și de aceea oxidul de aluminiu nu va putea fi dezagregat cu clorură de amoniu sau cu bromură de amoniu, pe cînd oxidul corespunzător de fier se dezagregă ușor după reacția:

$$Fe_2O_3 + 6NH_4^+ + 6Cl^- = 2FeCl_3 + 3H_2O\uparrow + 6NH_3\uparrow$$

Cu sulfat de amoniu se poate dizolva și oxidul de aluminiu ca și oxidul de fier:

$$Al_2O_3 + 6NH_4^+ + 3SO_4^{2-} = Al_2(SO_4)_3 + 3H_2O\uparrow + 6NH_3\uparrow$$

Sărurile de amoniu pot fi folosite în anumite condiții ca medii dezagregante; astfel fluorura de amoniu, la dezagregarea silicaților, iodura de amoniu și bromura de amoniu pentru dizolvarea bioxidului de staniu:

$$SnO_2 + 4NH_4^+ + 4I^- = SnI_4 + 2H_2O\uparrow + 4NH_3\uparrow$$

Pirohidroliza. În analiza cantitativă, determinarea UF_4, ThF_4, AlF_3, MgF_2 și a fluorurilor metalelor din grupa pămînturilor rare se poate realiza prin încălzirea acestora la 900—1 000 °C, cu vapori de apă. La această temperatură bazicitatea ionului de fluor crește și în felul acesta acceptă protonul de la molecula de apă formînd acid fluorhidric care se degajă. În aceste condiții se mărește aciditatea ionului metalic care va deforma mai mult ionul O^{2-} decît ionul F^-, stabilindu-se o legătură puternică între ionul metalic și ionul O^{2-}:

$$U^{4+} + 4F^- + 2H_2O = UO_2 + 4HF\uparrow$$

Această metodă se poate aplica de asemenea la descompunerea clorurilor și bromurilor metalice.

Scanned with OKEN Scanner

Ca exemplu caracteristic de piroliză poate fi dată dizolvarea la 1 000 °C a sulfatului de bariu cu acid clorhidric. La această temperatură bazicitatea ionilor de clor crește, încît aceşti ioni pot să înlocuiască ionii sulfurici, cu o bazicitate mai scăzută:

$$BaSO_4 + 2HCl = BaCl_2 + H_2O + SO_3.$$

Reacţii redox în topituri

Ca medii dezagregante se pot folosi diversele substanţe cu caracter oxidant sau reducător. Dintre acestea cele mai utilizate sînt: peroxidul de sodiu, cloratul de potasiu, azotatul de potasiu, cianatul de potasiu şi cărbunele. Aceşti dezagreganţi acţionează împreună cu un fondant, de obicei carbonatul de sodiu. Reacţiile ce au loc sînt următoarele:

$$2Na^+ + O_2^{2-} + 2e^- = 2Na^+ + 2O^{2-}$$

$$K^+ + ClO_3^- + 6e^- = K^+ + Cl^- + 3O^{2-}$$

$$K^+ + NO_3^- + 2e^- = K^+ + NO_2^- + O^{2-}$$

$$K^+ + CN^- + O^{2-} = 2e^- + K^+ + CNO^-$$

$$C + O^{2-} = 2e^- + CO.$$

Aşa după cum se ştie, activitatea ionilor de oxigen depinde de potenţialul redox al sistemului care, la rîndul lui, este influenţat de ionii de hidrogen din soluţie. O dezagregare oxidantă are loc într-o topitură alcalină, ca să se asigure neutralizarea acizilor care iau naştere. Un exemplu de dezagregare oxidantă în topitură de peroxid de sodiu este cea a oxidului de crom (III):

$$Cr_2O_3 + 6Na^+ + 3O_2^{2-} = 4Na^+ + 2CrO_4^{2-} + 2Na^+ + O^{2-}.$$

iar de dezagregare prin reducere cu cianură de potasiu este cea a bioxidului de staniu:

$$SnO_2 + 2K^+ + 2CN^- = Sn + 2K^+ + 2OCN^-.$$

Dezagregarea prin sulfurare

Combinaţiile ce conţin staniu, arsen, stibiu, molibden, wolfram sau vanadiu se pot dezagrega prin topire cu polisulfuri alcaline fiindcă se formează sulfosărurile solubile ale acestor elemente. De exemplu:

$$SnS_2 + Na_2S_3 = SnS_3^{2-} + Na_2S_2$$

iar polisulfura se obţine direct în timpul topirii din amestec de carbonat de sodiu cu sulf:

$$4Na_2CO_3 + 10S = 3Na_2S_3 + Na_2SO_4 + 4CO_2.$$

La fel se pot dezagrega sulfurile complexe și oxizii acestor elemente:

$$2FeAsS + 4Na_2CO_3 + 11S = 2FeS + 2Na_3AsS_4 + 4CO_2 + 2SO_2 + Na_2S$$

$$2SnO_2 + 5Na_2CO_3 + 9S = 2Na_2SnS_3 + 3Na_2SO_3 + 5CO_2.$$

4.3.3. Tehnica dezagregării

Dezagregarea se execută în creuzete confecționate din materiale rezistente la diverse medii ce se obțin în topituri. Alegerea creuzetului se face în funcție de natura dezagregantului și a dezagregatului. Cel mai utilizat este creuzetul de platină care totuși nu rezistă mediilor puternic alcaline și oxidante, precum și celor sulfurante. În locul creuzetelor de platină se întrebuințează creuzetele de argint pentru topituri cu fondanți alcalini și cele de nichel și fier pentru topituri oxidante.

Pentru topire proba de substanță, cîntărită, este amestecată în creuzet cu o cantitate de cinci ori mai mare de fondant. La suprafață, se așează un strat de dezagregant, în așa fel încît să nu se depășească 2/3 din înălțimea creuzetului. Se acoperă creuzetul cu un capac și se încălzește. Încălzirea se face mai întîi încet și prudent, deoarece la o încălzire puternică poate fi antrenat din conținutul creuzetului, o dată cu degajarea de gaze sau vapori. Apoi se intensifică încălzirea și se continuă pînă ce masa devine lichidă și uniformă, ceea ce are loc după circa 30 minute. După ce dezagregarea s-a terminat se lasă să se răcească puțin creuzetul, apoi se introduce fundul lui în apă rece. După răcire, prin presare circulară între palme se completează desfacerea blocului topit de pe pereții creuzetului. Masa răsturnată în vasul în care se face analiza se tratează cu apă sau cu alți reactivi în vederea efectuării operațiilor care urmează. Creuzetul și capacul sînt spălate cantitativ.

După ce substanța a fost dizolvată, în cele mai multe cazuri soluția trebuie să fie pregătită pentru analiză înaintea începerii precipitării. Această pregătire include o serie de operații diferite; aici sînt înglobate: evaporarea soluției pentru a mări concentrația ionului ce se determină sau pentru a îndepărta excesul de acizi (acid azotic); neutralizarea acizilor și reglarea *p*H-ului pentru precipitare; adăugarea de agenți complexanți pentru mascarea ionilor care interferă și altele.

4.3.4. Dizolvanți utilizați la solubilizarea probelor.

Dizolvarea pe cale umedă întrebuințează ca dizolvanți diferite substanțe lichide. Acidul clorhidric este foarte utilizat pentru că prezintă avantajul de a forma, în majoritatea cazurilor, cloruri solubile. Nu trebuie să existe în acest caz elemente care dau cloruri greu solubile sau foarte volatile. Se dizolvă în acid clorhidric: dolomita; magnezita; azuritul, malachitul; oxizii de fier, de zinc, de mangan; carbonatul de plumb și unii silicați.

Scanned with OKEN Scanner

Acidul azotic diluat sau concentrat (30% sau 68%). Acesta, pe lîngă acţiunea dizolvantă prin transformarea elementelor în azotaţi, are şi o acţiune puternic oxidantă care adesea este dăunătoare mersului analizei ; de aceea, uneori se cere îndepărtarea excesului de acid azotic şi transformarea azotaţilor în cloruri. Operaţia se repetă de două-trei ori, adăugîndu-se de fiecare dată cîte puţin acid clorhidric şi se evaporă. Se dizolvă în acid azotic concentrat aliajele de : cupru cu argint de cupru cu nichel ; de cupru cu magneziu ; de cupru cu aluminiu şi zinc (aliaj Dewarda) ; de plumb cu staniu ; de cupru cu staniu (bronz) ; de cupru cu zinc (alamă) ; de cupru cu zinc şi nichel ş.a. Mai puternic oxidant este acidul azotic fumans care se întrebuinţează la dezagregarea aliajului de staniu cu stibiu. Acidul azotic se utilizează mai ales în amestec cu acidul clorhidric concentrat, în proporţie de o parte acid azotic la trei părţi acid clorhidric (apă regală) sau în amestecul de trei părţi acid azotic la o parte acid clorhidric, care se foloseşte la solubilizarea blendei, piritei. Amestecul de cinci părţi acid azotic la o parte acid clorhidric şi cu brom se întrebuinţează pentru dizolvarea minereurilor de nichel care conţin nichel, fier şi sulf. Ultimele două amestecuri se întrebuinţează mai ales cînd se dozează sulful.

Amestecul de acid azotic cu clorat de postasiu se întrebuinţează pentru solubilizarea minereurilor sulfurante de molibden iar amestecul de acid azotic cu acid tartric, pentru dezagregarea aliajelor de stibiu cu staniu (cu proporţii mici în staniu) şi pentru aliajul stibiu cu plumb.

Un amestec de acid azotic cu acid sulfuric este utilizat pentru dizolvarea duraluminiului.

Acidul sulfuric ($\rho = 1{,}84$) se utilizează pentru dizolvarea aliajelor de staniu şi stibiu (metal de lagăre) ; a galenei ; a minereurilor de arsen (realgar, auripigment şi mispichel) ; a minereurilor sulfurate de plumb, stibiu şi staniu ; a fluosilicaţilor, a fluorurilor greu solubile (fluorură de calciu) şi a cianurilor complexe.

Amestecul de acid sulfuric şi acid fluorhidric este utilizat la solubilizarea unor silicaţi şi a minereurilor de zirconiu, iar amestecul de acid sulfuric cu acid fluorhidric şi acid clorhidric pentru solubilizarea minereurilor de wolfram.

Acidul fosforic este întrebuinţat la dizolvarea oţelurilor cu wolfram iar amestecul de brom şi apă oxigenată se foloseşte pentru solubilizarea sulfurilor şi arsenurilor ; metalele trec în bromuri iar arsenul şi sulful dau combinaţii care hidrolizează cu apa formînd acid sulfuric şi acid arsenic.

Dizolvarea umedă alcalină foloseşte o soluţie de carbonat de sodiu precum şi soluţie 25% de hidroxid de sodiu sau de potasiu pentru solubilizarea minereurilor oxidice de wolfram precum şi pentru aliajele uşoare.

Soluţia de hidroxid de sodiu cu carbonat de sodiu dizolvă aliajul de magneziu şi aluminiu (hidronalium) iar soluţia de hidroxid de sodiu dizolvă aliajele de aluminiu cu siliciu.

Hidroxidul de amoniu cu apa oxigenată sau pirosulfatul de amoniu sînt utilizate la solubilizarea minereurilor oxidice de wolfram.

Dezagregarea uscată alcalină întrebuinţează drept dezagreganţi carbonat de sodiu ori carbonat de potasiu, borax, hidroxid de sodiu ori hidroxid de pota-

Scanned with OKEN Scanner

siu, singuri sau în amestec în diferite proporții. Astfel se dezagregă silicații, sulfații greu solubili, oxizii și alții.

Amestecul de carbonat de sodiu și carbonat de potasiu (1 :1) se întrebuințează la dezagregarea minereurilor de fier sau de wolfram precum și a aliajelor fero-wolfram. Un mijloc mai energic de dezagregare este cu hidroxid de sodiu sau de potasiu. Astfel se dezagregă bauxitele, fluorurile naturale, wolframații, titanații și alții.

Dezagregarea uscată alcalină oxidantă întrebuințează un amestec de săruri care, pe lîngă dezagregarea substanței, produce și oxidarea ei. Mai des întrebuințați sînt: carbonatul de sodiu anhidru amestecat, în raportul 2 :3, cu azotatul de sodiu care se utilizează la dezagregarea oxizilor unor metale. Peroxidul de sodiu cu carbonatul de sodiu (12 :1) se întrebuințează la dezagregarea unor sulfuri, ca de exemplu, sulfura de molibden. Carbonatul de sodiu cu carbonatul de potasiu și peroxidul de sodiu, în proporție de 3 :3 : 5, este utilizat la dezagregarea minereurilor de crom și fier.

Dezagregări ce utilizează dizolvanți speciali

— *Dezagregarea în curent de clor.* Se încălzește proba într-un vas, în curent de clor uscat; clorurile greu volatile rămîn în acest vas, pe cînd cele volatile sînt prinse într-un recipient cu acid clorhidric diluat. Această metodă asigură atît dezagregarea dar, în același timp, face posibilă și o separare.

— *Dezagregarea cu brom* se întrebuințează la temperaturi joase pentru dezagregarea sulfurilor de arsen, stibiu, fier iar la temperaturi ridicate, pentru dezagregarea calcopiritelor și ulmanitelor.

— *Dezagregarea cu tetraclorură de carbon* este utilizată pentru minereuri și aliaje de wolfram.

— *Dezagregarea cu formare de complecși.* Minereurile ce conțin florură de calciu se tratează cu soluții de săruri de aluminiu sau de beriliu; flourura trece în hexafluoaluminat de calciu sau tetraflouberilat, astfel dezagregîndu-se.

Probleme

1. Deviațiile acului unei balanțe neîncărcate sînt: 8,6; 11,6 și 9, iar cînd pe unul dintre platane s-a adăugat o sarcină de 1 mg sînt: 6,2; 10; 6,6. Care este sensibilitatea balanței?

R=2 diviziuni/mg.

2. Punctul zero al balanței neîncărcate este 10,2. La echilibrarea unui creuzet cu mase etalonate egale cu 18,7360 g, punctul de echilibru este 9,5. Știind că balanța are o sensibilitate de 4 diviziuni/mg, să se determine masa creuzetului.

R=18,7362 g.

Scanned with OKEN Scanner

3. Masa unui obiect aşezat pe talerul din stînga al balanţei este egală cu 8,5691 g, iar pe cel din dreapta cu 8,5680 g. Care este masa reală a obiectului ?

R=8,5685 g.

4. Lungimea braţului stîng al pîrghiei unei balanţe este de 65,0000 mm. Care este lungimea maximă pe care poate să o aibe braţul drept, astfel încît la cîntărirea unui obiect cu masa de 10 g, eroarea absolută la cîntărire, datorită inegalităţii braţelor, să nu depăşească 0,0004 g ?

R=64,9974 mm sau 65,0026 mm.

5. Masa în aer a unei substanţe, cîntărită cu mase etalonate de alamă (ρ=8,40 g/cm^3) este egală cu 3,8552 g. Volumul acestei substanţe este de 2 cm^3. Să se găsească masa ei în vid. (ρ_{aer}=0,00123 g/cm^3).

R=3,8570 g.

6. Masa în vid a unui precipitat este egală cu 0,5274 g. Să se determine masa lui în aer. Densitatea precipitatului este 5,10 g/cm^3, iar a maselor etalonate de aluminiu este 2,63 g/cm^3.

R=0,5275 g.

7. Punctul de echilibru al balanţei analitice se determină cu o exactitate de 1/2 diviziune, iar valoarea unei diviziuni este de 0,2 mg. Să se determine eroarea relativă procentuală la cîntărirea a : 500 mg, 50 mg, 5 mg.

R=$2\cdot10^{-2}$ %; $2\cdot10^{-1}$; 2%.

8. Care este cantitatea cea mai mică de substanţă ce poate fi cîntărită la o balanţă analitică, la care valoarea unei diviziuni de pe scală este de $6\cdot10^{-3}$mg, iar punctul de echilibru se face cu o exactitate de 1 diviziune? Eroarea relativă admisibilă la cîntărire este de 0,3% .

R=2 mg.

9. Ce eroare relativă procentuală totală se admite într-o analiză dacă se cîntăresc 0,0333 g substanţă cu o balanţă la care valoarea unei diviziuni a scalei gradate este de 1.10^{-2} mg şi punctul de echilibru se determină cu o exactitate de două diviziuni.

R~$1,8\cdot10^{-1}$ %.

10. Ce cantitate de sîrmă, care conţine 98% Fe, trebuie să se ia spre analiză dacă la determinarea gravimetrică a fierului, forma cîntărită a fost : Fe_2O_3 ?

R=0,0714 g.

Scanned with OKEN Scanner

11. Să se calculeze ce cantitate de carbonat de calciu chimic pur trebuie să se ia la analiză dacă se face determinarea calciului sub formă de $CaC_2O_4.H_2O$?

R=0,3425 g.

12. Cîți cm^3 soluție 20% (ρ=1,098 g/cm^3) acid clorhidric sînt necesari pentru a dizolva 1,6000 g amestec ce conține 50% oxid de magneziu și 50% oxid de calciu ?

R=11,40 cm^3.

13. Într-un litru soluție acid clorhidric sînt conținute 68,6200 g HCl. Cîți cm^3 din această soluție sînt necesari pentru a dizolva 1,2500 g carbonat de calciu ce conține 25% impurități insolubile ?

R=10 cm^3.

14. Cîți cm^3 soluție de amoniac 13% (ρ=0,948 g/cm^3) sînt necesari pentru a dizolva 0,5 g clorură de argint cu un conținut de 20% impurități insolubile, dacă se adaugă un exces de 100% amoniac ?

R≃1,50 cm^3.

15. Cîți cm^3 soluție hidroxid de potasiu 2 *m* sînt necesari pentru a dizolva 0,1000 g aliaj ce conține 60% Al și 40% Zn, folosindu-se un exces de 50% hidroxid ?

R≃6 cm^3.

16. Cîți cm^3 de acid clorhidric 4 *n* sînt necesari pentru a dizolva 1 g dolomit (50% carbonat de calciu+50% carbonat de magneziu) fără alte impurități ?

R=5,45 cm^3.

4.4. Precipitarea

Prin precipitare se înțelege trecerea unei substanțe solubile într-un compus greu solubil, numit *pricipitat*, care poate fi separat din soluție prin *filtrare*.

O substanță chimică precipită atunci cînd produsul concentrațiilor ionilor săi atinge valoarea produsului de solubilitate.

Pentru a putea fi utilizat într-o determinare gravimetrică precipitatul trebuie să îndeplineacsă următoarele condiții :

— să fie greu solubil ;

— să corespundă unei anumite structuri morfologice, ușor de filtrat și spălat ;

— să aibă sau să se transforme într-un produs cu o compoziție bine definită și stabilă.

Scanned with OKEN Scanner

4.4.1. Solubilitatea precipitatelor. Produs de solubilitate.

După cum se știe, nici un compus chimic nu este absolut insolubil și deci nici o precipitare nu este completă. Pentru determinări gravimetrice se vor alege acele precipitate, care, în anumite condiții, pot fi socotite practic insolubile, adică acele precipitate, pentru care cantitatea dizolvată, în condițiile de lucru stabilite, nu conduce la o eroare mai mare decît cea admisă la cîntărire.

Pentru a stabili condițiile optime de precipitare este important să se cunoască echilibrul care are loc în reacția de precipitare și felul cum se deplasează acest echilibru în funcție de diverși parametri.

La dizolvarea unui precipitat de forma M_mN_n se stabilește echilibrul:

$$\underset{\text{solid}}{M_mN_n} \rightleftharpoons \underset{\text{(soluție)}}{M_mN_n} = \underset{\text{(soluție)}}{mM^{n+}} + \underset{\text{(soluție)}}{nN^{m-}} \qquad (1)$$

Între faza solidă (precipitat) și ionii din soluție există un echilibru dinamic, deoarece toată sarea dizolvată este și disociată. Pentru precipitatele greu solubile, soluția poate fi considerată la diluție infinită.

Pe de o parte, există activitatea ionilor în cristal, caracterizată printr-o viteză de mișcare a ionilor v_1 constantă ($v_1=k_1$) în anumite condiții, iar pe de altă parte activitatea ionilor în soluție, caracterizată prin viteza de mișcare a ionilor în soluția dată, v_2. Viteza v_2 este direct proporțională cu produsul activităților ionilor din soluție, adică:

$$v_2=k_2 \cdot a_1 \cdot a_2$$

La echilibru, viteza de dizolvare este egală cu viteza de precipitare:

$$v_1=v_2 \qquad (2)$$

sau

$$k_1=k_2 \cdot a_1 \cdot a_2 ; \quad a_1 \cdot a_2 = \frac{k_1}{k_2} = P_a \qquad (3)$$

Rezultă deci, că produsul activităților ionilor unei substanțe din soluția sa saturată, la o temperatură dată, este constant și poartă numele de *produs de activitate* (P_a).

Pentru o sare de tip M_mN_n, produsul de activitate va fi:

$$a_M^m \cdot a_N^n = P_a \qquad (1)$$

Exprimînd activitatea prin produsul dintre concentrație și factorul de activitate (coeficientul de activitate) se obține:

$$a_M^m \cdot a_N^n = [M]^m \cdot f_M^m \cdot [N]^n \cdot {}^n_N \qquad (5)$$

de unde:

$$[M]^m \cdot [N]^n = \frac{P_a}{f_M^m \cdot f_N^n} = P_s \qquad (6)$$

(pentru simplificare ionii s-au scris fără sarcină).

Se numește *produs de solubilitate* P_s, produsul concentrațiilor ionilor unei sări, în soluție saturată. Produsul de solubilitate este o mărime constantă, la o anumită temperatură; variază invers proporțional cu produsul factorilor de activitate, care la rîndul lor sînt funcție de tăria ionică a soluției. După relațiile Debye-Hückel

$-\lg f_a = 0{,}505 \cdot z_1 \cdot z_2 \sqrt{\mu}$, pentru soluții cu $\mu < 0{,}005$;

$-\lg f_a = 0{,}505 \cdot z_1 \cdot z_2 \frac{\sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}}$, pentru soluții cu $0{,}005 < \mu < 0{,}02$;

$-\lg f_a = 0{,}505 \cdot z_1 \cdot z_2 \frac{\sqrt{\mu}}{1+0{,}33\, a \sqrt{\mu}}$, pentru soluții cu $0{,}02 < \mu < 0{,}25$;

$-\lg f_a = 0{,}505 \cdot z_1 \cdot z_2 \frac{\sqrt{\mu}}{1+0{,}33\, a \sqrt{\mu}} - B\mu$, pentru soluții cu $\mu > 0{,}25$;

în care:

f_a este factorul de activitate;
z_1 — sarcina cationului;
z_2 — sarcina anionului;
$z_1 \cdot z_2 = z^2$ cînd cei doi ioni au aceeași sarcină;
$0{,}505 = 1{,}825 \cdot 10^6 (\varepsilon T)^{3/2}$ (la 25 °C);
$0{,}33 = 50{,}3\ (\varepsilon T)^{-1/2}$ (la 25 °C)
ε este constantă dielectrică a dizolvantului;
T — temperatura în grade Kelvin;
μ — tăria ionică a soluției care este egală cu $1/2 \sum C_i \cdot z_i^2$
C — concentrația ionilor din soluție, exprimată în ioni-gram/litru;
a — distanța dintre ioni, exprimată în angströmi;
B — o constantă.

În soluții infinit diluate, cînd tăria ionică tinde către zero și corespunzător factorii de activitate tind către unitate, produsul de solubilitate devine egal cu produsul de activitate; la o tărie ionică a soluției diferită de zero, produsul de solubilitate variază, crescînd o dată cu creșterea tăriei ionice.

Metodele gravimetrice utilizează precipitate greu solubile și de aceea, în mod obișnuit, se neglijează tăria ionică a soluției, introducîndu-se în calcule produsul de solubilitate. Produsul de activitate este utilizat numai în cazuri speciale, atunci cînd există ioni străini sau exces mare din ionii care participă la precipitare.

Scanned with OKEN Scanner

Valoarea produsului de solubilitate fiind în general mică, ar însemna ca în expresia lui să figureze multe zecimale, ceea ce reprezintă un inconvenient în calcul și, de aceea, s-a propus să se folosească minus logaritmul zecimal din produsul de solubilitate. Expresia produsului de solubilitate, dată prin exponentul ionic pentru precipitatul ales este:

$$-m \cdot \lg [M] - n \cdot \lg [N] = -\lg P_s \qquad (7)$$

$$m \cdot pM + n \cdot pN = pP_s$$

Marele avantaj pe care-l prezintă cunoașterea produsului de solubilitate este acela de a face posibilă calcularea solubilităților compușilor în diverse situații (în absența sau în prezența excesului de precipitant, în absența ori în prezența ionilor străini, în soluții ce conțin agenți de complexare sau ioni de hidrogen ș.a.)

Relația solubilitate-produs de solubilitate.

În cazul în care în soluție există numai ionii participanți la formarea precipitatului, într-un raport stoechiometric de precipitare, această relație se deduce în modul următor: partea dizolvată din sarea M_mN_n este complet disociată și dacă nu sînt prezenți ioni comuni, agenți de complexare, ioni de hidrogen sau alți ioni străini, atunci:

$$[M] = m\,S \text{ și } [N] = n\,S \qquad (8)$$

în care:

S este solubilitatea molară a compusului și reprezintă numărul de moli dizolvați într-un litru soluție saturată.

Produsul de solubilitate poate fi evaluat în principiu din măsurarea solubilității, prin stabilirea unei relații generale solubilitate-produs de solubilitate, ce se poate concretiza pentru diverși compuși în parte.

Considerînd echilibrul de precipitare (1), și dacă se dizolvă un mol de sare într-un litru, în soluție vor exista $(m+n)$ ioni-gram. La dizolvarea a S moli se vor forma $(m\,S+n\,S)$ ioni-gram, de unde:

$$[M]^m \cdot [N]^n = (m\,S)^m \cdot (n\,S)^n = P_s$$

$$m^m \cdot n^n \cdot S^{m+n} = P_s$$

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{P_s}{m^m \cdot n^n}} \qquad (9)$$

în care:

S este solubilitatea, moli/l;

P_s — produsul de solubilitate;

m și n — coeficienții ionici.

Dacă compusul este de forma $M_mN_nO_o$ ca de exemplu $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$, relația solubilitate-produs de solubilitate are forma:

$$S = \sqrt[m+n+o]{\frac{P_s}{m^m \cdot n^n \cdot o^o}}.$$

Din expresia (9) se poate vedea că precipitarea este cu atît mai completă (solubilitatea mai mică) cu cît este mai mic produsul de solubilitate corespunzător. În tabelul III sînt date solubilitățile și produsele de solubilitate ale unor săruri binare de argint:

Tabelul III

Solubilitatea și produsul de solubilitate a unor săruri binare de argint

Sarea greu solubilă	$AgJO_3$	AgCl	AgSCN	AgBr	AgJ
P_s	$5 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-12}$	$3 \cdot 10^{-13}$	$9 \cdot 10^{-17}$
S	$2{,}23 \cdot 10^{-4}$	$1{,}41 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$5{,}50 \cdot 10^{-7}$	$9{,}50 \cdot 10^{-9}$

Pentru electroliții binari, ca cei de mai sus, există o corespondență între solubilitatea molară și produsul de solubilitate. Pentru celelalte tipuri de săruri greu solubile, nu se întîlnește o astfel de corespondență, de aceea, la compararea solubilităților, este necesar să se calculeze solubilitatea lor molară (din relația generală(9), cu ajutorul produsului de solubilitate. Astfel, în seria de săruri date mai jos (tabelul IV) produsul de solubilitate al arsenitului de argint are valoarea minimă pe cînd solubilitatea acestei substanțe este mai mare decît a clorurii și iodurii de argint. De asemenea, cu toate că produsul de solubilitate al cromatului de argint este mai mic decît cel al clorurii de argint, precipitarea ionului de argint sub formă de clorură va fi mai completă decît în cazul precipitării sub formă de cromat de argint, deoarece solubilitatea clorurii de argint este mai mică decît a cromatului de argint.

Tabelul IV

Produsul de solubilitate și solubilitatea unor săruri de argint

Sarea greu solubilă	AgCl	Ag_2CrO_4	AgJ	Ag_3AsO_3
P_s	$2 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-12}$	$9 \cdot 10^{-17}$	$5 \cdot 10^{-19}$
S	$1{,}41 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$9{,}50 \cdot 10^{-9}$	$1{,}17 \cdot 10^{-5}$

Scanned with OKEN Scanner

4.4.2. Factorii care afectează solubilitatea sărurilor greu solubile.

Solubilitatea compușilor puțin solubili, așa după cum arată echilibrul (1), depinde pe de o parte de faza solidă iar pe de altă parte, de activitatea ionilor în soluție. De modul cum se vor modifica aceste două faze se va schimba și echilibrul de precipitare spre formarea sau spre dizolvarea precipitatului.

Factorii care modifică echilibrul de precipitare sau de dizolvare a precipitatului se pot împărți în două categorii: factori care acționează asupra stării solide, și factori care acționează asupra ionilor din soluție, schimbînd activitatea fazei soluției.

4.4.2.1. Factori care acționează asupra fazei solide.

Fenomenul de polimorfism

Posibilitatea unei substanțe chimice de a exista în două sau mai multe forme cristaline, poartă numele de *polimorfism*. La o temperatură și o presiune dată numai una din forme este stabilă și anume acea formă cristalină care este mai puțin activă și, prin urmare, mai puțin solubilă. Formele cristaline, metastabile sînt întotdeauna mai solubile decît cele stabile. Uneori raportul de tranziție, formă metastabilă/formă stabilă, este suficient de mic încît să permită stabilirea unui echilibru în soluție. De exemplu, carbonatul de calciu, prezintă forme cristaline diferite; la temperatura și presiunea obișnuită, forma stabilă este calcita, avînd o solubilitate de 0,0280 g/*l* la 60 °C. Altă formă comună carbonatului de calciu este aragonita, care are o solubilitate de 0,0410 g/*l* la aceeași temperatură (60 °C). Interesant este că la amestecarea soluțiilor de carbonat de sodiu și azotat de calciu nu se formează în totdeauna forma cea mai stabilă, calcita, deoarece concentrații extrem de mici de cationi cu volum mai mare, cum sînt: Sr^{2+}, Pb^{2+} sau Ba^{2+}, accelerează precipitarea aragonitei deci a formei mai solubile, mărind în felul acesta solubilitatea precipitatului. Prin agitare însă, aragonita mai solubilă se va dizolva, conducînd la calcită.

Gradul de hidratare.

Diferiții hidrați posibili pe care poate să-i formeze o substanță solidă prezintă solubilități diferite. Se poate ilustra acest punct de vedere prin solubilitățile diferite ale ghipsului ($CaSO_4.2H_2O$) și anhidritei ($CaSO_4$) la diverse temperaturi (tabelul V).

Tabelul V

Solubilitățile ghipsului și anhidritei în apă (*S* %)

Temperatura °C	20	25	30	35	40	45	50
Ghips	0,204	0,206	0,207	0,208	0,210	0,208	0,205
Anhidrita	0,287	0,271	0,255	0,243			

Scanned with OKEN Scanner

Din solubilitățile prezentate în tabelul V reiese că la temperatură mai mică de 42 °C, faza stabilă este ghipsul. Solubilitatea lui crește cu creșterea temperaturii iar solubilitatea anhidritei, care este mai mare decît cea a ghipsului, la o temperatură mai mică decît 42 °C, descrește cu creșterea temperaturii. Cele două curbe, solubilitate funcție de temperatură, a celor două forme polimorfe se intersectează la 42±1 °C. Mai sus de această temperatură este stabilă anhidrita. Descreșterea solubilității ghipsului de la 45 °C la 50 °C se datorește deshidratării lui.

În cele mai multe cazuri, solubilitatea diferiților hidrați nu au coeficienți de temperatură cu semn opus. Important este în aceste cazuri faptul că solubilitatea formei metastabile (la o temperatură mai mică) se schimbă mai puțin cu temperatura decît solubilitatea formei stabile. În aceste condiții, curbele de solubilitate se pot intersecta la o temperatură oarecare mai mare. De data aceasta, curba solubilitate-temperatură, nu va prezenta un maxim ca sistemul sulfat de calciu ci o curbă continuu crescătoare sau descrescătoare, cu schimbări de faze marcate prin schimbări de pante.

Gradul de hidratare poate de asemenea să influențeze raportul de dizolvare. F. Feigl arată că sărurile anhidre ca : $CrCl_3$, $NH_4Fe(SO_4)_2$ și $CaSO_4$ sînt mult mai greu solubile decît sărurile hidratate respective : $CrCl_3 . 6H_2O$; $NH_4Fe(SO_4)_2 . 12H_2O$; $CaSO_4 . 2H_2O$ ș.a.

Reacția chimică.

Faza solidă poate să reacționeze cu un compus din soluție formînd printr-o reacție chimică spontană o fază solidă cu o activitate mai mică și în felul acesta, solubilitatea scade. Efectul mare pe care-l are asupra solubilității o reacție chimică ce are loc între faza solidă și o altă substanță din soluție este arătat în tabelul VI, unde sînt date solubilitățile hidroxidului auric într-o soluție ce conține un exces de hidroxid de sodiu.

Tabelul VI

Solubilitatea hidroxidului auric în soluții de hidroxid de sodiu

Concentrația NaOH moli/1 000 g apă	0,0683	0,0939	0,2997	0.4138	0,6670	1,0490	2,8450
S în 10^{-4} atomi-gram Au/1 000 g apă	0,73	0,98	5,64	10,54	4,65	1,49	2,20

În soluții diluate de hidroxid de sodiu, concentrația în aur dizolvat crește cu creșterea concentrației hidroxidului de sodiu. Această comportare este tocmai inversă celei așteptate pe baza efectului ionului comun și se datorește formării de complecși solubili, conform reacțiilor :

$$Au(OH)_3 \text{ (solid)} + OH^- \rightleftharpoons [Au(OH)_4]^-$$

$$Au(OH)_3 \text{ (solid)} + 2OH^{2-} \rightleftharpoons [Au(OH)_5] .$$

Ionii complecși formați sînt stabili și astfel se împiedică efectul ionului comun. Concentrația în aur din soluție crește pînă la o anumită concentrație a soluției de hidroxid de sodiu atingînd o valoare maximă, după care solubilitatea hidroxidului auric descrește cu toate că concentrația în hidroxid crește în continuare. Descreșterea solubilității se datorește unei schimbări în compoziția fazei solide, după reacția:

$$\underset{\text{(solid)}}{Au(OH)_3} + 2Na^+ + 2OH^- \rightleftharpoons \underset{\text{(solid)}}{Na_2HAuO_3} + 2H_2O$$

Echilibrele principale în prezența acestei faze solide sînt:

$$\underset{\text{(solid)}}{Na_2HAuO_3} + 2H_2O \rightleftharpoons [Au(OH)_4]^- + 2Na^+ + OH^-$$

$$\underset{\text{(solid)}}{Na_2HAuO_3} + 2H_2O \rightleftharpoons [Au(OH)_5]^{2-} + 2Na^+.$$

Ultimele două reacții sînt deplasate spre stînga (în direcția micșorării solubilității) la creșterea concentrației hidroxidului de sodiu. Dacă se folosește un hidroxid de sodiu concentrat, solubilitatea crește încet; explicația a fost dată prin formarea de electroliți inerți (efectul de sare) sau prin formarea de complecși superiori.

În alte cazuri poate să apară formarea de săruri mixte. De exemplu, transformarea cromatului de plumb sub acțiunea hidroxizilor alcalini nu se face așa de simplu cum este reprezentată prin ecuația reacției:

$$\underset{\text{(solid)}}{PbCrO_4} + 2OH^- \rightleftharpoons Pb(OH)_2 + CrO_4^{2-}.$$

La concentrații medii în hidroxid și cromat poate să mai existe în echilibru cu soluția și sarea bazică ($NaPbCrO_4OH$). Formarea unor astfel de compuși micști cauzează devieri în ceea ce privește solubilitatea prezisă din produsul de solubilitate.

În anumite condiții se pot forma de asemenea săruri acide mai solubile sau mai puțin solubile. Astfel se poate cita formarea sulfatului acid de plumb ($Pb(HSO_4)_2$) și a periodatului acid de cadmiu (Cd_2HIO_6), la o concentrație mare în ioni de hidrogen.

Dimensiunea particulelor.

Solubilitățile a două particule diferite ale unei substanțe sînt funcție de razele celor două particule. Ecuația care arată această dependență este următoarea:

$$RT \ln S_2/S_1 = 2\sigma M/\rho [(1/r_2) - (1/r_1)] \qquad (10)$$

în care:

R este constanta gazelor (8,314 jouli/grad)
T — temperatura absolută (în grade Kelvin);
S_1 și S_2 — solubilitățile a două particule (1 și 2);
σ — tensiunea suprafeței solid-soluție;
M — masa moleculară a substanței;
ρ — densitatea substanței în stare solidă;
r_1 și r_2 — razele celor două particule.

Atunci cînd r_2 este mult mai mic decît r_1, ecuația (10) devine:

$$RT \ln S_2/S_1 = 2\sigma M/r_2\rho \qquad (11)$$

La obținerea acestor ecuații s-au făcut următoarele ipoteze: tensiunea de suprafață (σ) este independentă de mărimea particulei, iar particulele sînt sfere și se consideră că nu sînt implicate forțe electrice.

Ecuațiile (10) și (11) arată că solubilitatea particulelor mici este mai mare decît a particulelor mari; aceasta se explică datorită tensiunii de suprafață mai mare a particulelor mici care face să crească presiunea internă a acestor particule mai mult decît în cazul particulelor mari.

Maturarea precipitatului.

Factori ca suprasaturarea, dimensiunea particulei precipitatului și însăși modificarea formei cristaline poate să conlucreze în așa fel încît precipitatul care se formează să aibă o solubilitate inițială mai mare decît la echilibru. De exemplu, un studiu făcut asupra precipitatului de hidroxid feric a arătat că valoarea produsului de solubilitate a acestui precipitat, destul de mare inițial, descrește, ajungînd la o valoare după aproximativ 200 ore, cînd pP_s este egal cu 38,7 la 25 °C și o tărie ionică egală cu 3. Efectul pe care-l are agitarea asupra maturării precipitatului va fi discutat cînd se va vorbi despre structura precipitatelor.

Absorbția schimbătoare de ioni la suprafața precipitatului.

Schimbarea ionilor de la suprafața cristalului cu aceia din soluție poate afecta solubilitatea fazei solide. S-a observat că ionii oxalatului de calciu se pot schimba cu ionii sulfat sau bariu, după reacții de acest tip:

$$\underset{\text{(solid)}}{CaC_2O_4} + \underset{\text{(soluție)}}{SO_4^{2-}} \rightleftharpoons \underset{\text{(solid)}}{CaSO_4} + \underset{\text{(soluție)}}{C_2O_4^{2-}}$$

$$\underset{\text{(solid)}}{CaC_2O_4} + \underset{\text{(soluție)}}{Ba^{2+}} \rightleftharpoons \underset{\text{solid)}}{BaC_2O_4} + \underset{\text{(soluție)}}{Ca^{2+}}$$

Excesul ionilor comuni $C_2O_4^{2-}$ sau Ca^{2+}, care apar în partea dreaptă a ecuațiilor de mai sus, conform legii acțiunii maselor, micșorează solubilitatea oxalatului de calciu.

Acest efect variază în funcție de mărimea suprafeței disponibilă pentru schimb. Suprafața este cu atît mai mare cu cît este prezentă o cantitate mai mare de substanță solidă fin divizată.

Temperatura.

Aşa cum s-a arătat mai înainte, gradul de precipitare este, în primul rînd, determinat de valoarea produsului de solubilitate al precipitatului. Totuşi, acest produs rămîne constant numai dacă temperatura este neschimbată. În cazul cînd temperatura se schimbă, atunci se modifică şi produsul de solubilitate.

În analiza calitativă se întîmplă deseori ca un precipitat format la rece, de exemplu, tartratul acid de potasiu, să se dizolve prin încălzire. În astfel de cazuri, temperatura are o influenţă puternică asupra solubilităţii precipitatului; dar efectul temperaturii asupra solubilităţii precipitatelor trebuie luat în seamă chiar şi în cazurile cînd precipitatele nu sînt complet dizolvate. De exemplu, solubilitatea clorurii de argint la 100 °C este de aproape 25 ori mai mare decît la 10 °C, iar solubilitatea sulfatului de bariu creşte de două ori în aceleaşi condiţii.

Schimbarea solubilităţii cu temperatura este asociată cu efectul căldurii de dizolvare. Cînd, prin dizolvare soluţiile devin mai reci, înseamnă că s-a absorbit căldură; conform principiului lui Le Châtelier solubilităţile unor astfel de compuşi cresc cu temperatura. În cazul în care se eliberează energie calorică, atunci cînd o substanţă se dizolvă, înseamnă că solubilitatea descreşte cu ridicarea temperaturii. Creşterea temperaturii poate să conducă la alterarea reţelei cristaline, mai ales în cazul cristalohidraţilor, care atrage după sine modificarea solubilităţii. Se dă ca exemplu tot sulfatul de calciu, care la temperatura camerei (20 °C), în soluţia apoasă există sub forma $CaSO_4.2H_2O$ a cărui solubilitate creşte cu temperatura. La 60 °C acest hidrat pierde o parte din apa de cristalizare formîndu-se $CaSO_4.1/2\ H_2O$, care are o solubilitate mai mică la temperatură mai mare şi prin urmare, curba de solubilitate a sulfatului de calciu are un maximum la 60 °C.

Solubilitatea creşte o dată cu creşterea temperaturii după o funcţie exponenţială. În tabelul VII se dau solubilităţile (mg/l) a cîtorva precipitate pentru diverse temperaturi.

Tabelul VII

Variaţia solubilităţii (mg/l) unor precipitate în funcţie de temperatură

°C	10	20	50	100
AgCl	0,89	1,50	5,23	21,10
$BaSO_4$	2,20	2,40	3,41	3,90
CaC_2O_4	—	6,30	—	14,00
$Mg(NH_4)PO_4$	66	74	—	—
$PbSO_4$	—	41	—	82

Aşa după cum se va arăta mai departe este avantajos să se facă precipitarea la cald, deoarece în aceste condiţii se favorizează formarea cristalelor mari sau în cazul precipitatelor amorfe, coagularea particulelor coloidale. Pentru cazurile în

Scanned with OKEN Scanner

care solubilitatea precipitatului crește apreciabil cu temperatura, înainte de filtrare se răcește soluția. Atunci cînd solubilitatea precipitatului este foarte mică și variază puțin cu temperatura este de preferat să se filtreze la cald pentru a realiza o filtrare mai rapidă.

4.4.2.2. Factorii care acționează asupra fazei soluție

Din echilibrul (1) reiese clar că în cazul în care este prezent în soluție un agent care acționează asupra ionilor din soluție, micșorîndu-se activitatea, solubilitatea precipitatului $M_m N_n$ crește, iar solubilitatea va descreste dacă activitatea ionilor în soluție crește.

Efectul ionului comun

În cazul multor precipitate (în special cele cu solubilitate medie) precipitarea este incompletă la amestecarea de cantități stoechiometrice corespunzătoare ecuației reacției. Atît teoria cît și practica arată că precipitarea poate fi completă dacă se adaugă un exces de precipitant.

Ținînd seama că produsul de solubilitate la o presiune și o temperatură dată este constant, mărirea concentrației unuia dintre ionii participanți la reacția de precipitare va conduce la creșterea cantității de precipitant, deci la micșorarea solubilității prin mărirea activității ionilor.

Dacă se consideră echilibrul de precipitare:

$$M_m N_n \rightleftharpoons mM + nN$$

la care corespunde produsul de solubilitate:

$$P_s = [M]^m \cdot [N]^n$$

la creșterea concentrației fie a ionului M, fie a ionului N sau a ambilor ioni de o dată, pentru ca P_s să rămînă constant, înseamnă că o nouă cantitate de ioni M va reacționa cu o nouă cantitate de ioni N pentru a forma precipitat $M_m N_n$ Într-o metodă gravimetrică de analiză, concentrația ionului care se dozează nu poate să varieze, deci numai ionul precipitant este acela care-și poate modifica concentrația și de aceea, această influență asupra echilibrului de precipitare poartă numele de *efectul ionului comun* sau *efectul excesului de precipitant.* Acest efect este în general pozitiv ducînd la o precipitare practic completă, afară de cazurile cînd în prezența unei concentrații mari în ion precipitant pot rezulta ioni complecși stabili solubili sau săruri acide solubile.

Calcularea solubilității în prezența de ioni comuni. Pornind de la echilibrul de precipitare dat, în care se consideră precipitant ionul N, solubilitatea precipitatului va fi măsurată prin concentrația lui M:

$$[M]^m = \frac{P_s}{[N]^n}.$$

Dacă se înlocuieşte [M] prin mS se obţine:

$$(mS)^m = \frac{P_s}{[N]^n}$$

$$S = \sqrt[m]{\frac{P_s}{[N]^n \cdot m^m}} \qquad (12)$$

Raţion nd la fel pentru cazul cînd ionul M este precipitantul, rezultă;

$$S = \sqrt[n]{\frac{P_s}{[M]^m \cdot n^n}}. \qquad (13)$$

Ca exemplu se calculează solubilitatea cromatului de argint cu $P_s = 2 \cdot 10^{-12}$, pentru un exces de ioni Ag^+ egal cu $1 \cdot 10^{-1}$ ioni-gram/*l*.

$$S = \frac{2 \cdot 10^{-12}}{(10^{-1})^2} = 2 \cdot 10^{-10} \text{ moli/}l$$

şi invers, cînd ar exista un exces de ioni cromici, egal cu 10^{-1} ioni-gram/*l* :

$$S = \sqrt[2]{\frac{2 \cdot 10^{-12}}{4 \cdot 10^{-1}}} = \sqrt{5 \cdot 10^{-12}} \approx 2{,}23 \cdot 10^{-6} \text{ moli/}l.$$

În tabelul VIII se arată cum se modifică solubilitatea clorurii de argint odată cu variaţia concentraţiei ionilor de clor şi de asemenea cu schimbarea concentraţiei de ioni de argint din soluţie.

Tabelul VIII

Variaţia solubilităţii (S) clorurii de argint în funcţie de concentraţia în NaCl şi $AgNO_3$

(NaCl) moli/*l*	—	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}
S moli/*l*	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}
($AgNO_3$) moli/*l*	—	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}
S moli/*l*	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}

În analiza gravimetrică pentru o precipitare practic totală se foloseşte un exces de precipitant de 50%, adică de 1,5 ori cantitatea calculată din ecuaţia reacţiei. Acest exces este suficient pentru precipitarea compuşilor binari cu

Scanned with OKEN Scanner

produs de solubilitate mai mic sau cel mult egal cu 10^{-8}. Pentru precipitate cu solubilitate foarte mică este necesar un exces mai mic de precipitant iar pentru precipitatele cu solubilitate mai mare se poate mări excesul de precipitant. Creșterea excesului de precipitant nu trebuie să depășească o anumită limită, deoarece o creștere prea mare a concentrației în electroliți ușor disociabili conduce la o mărire a solubilității precipitatului prin efectul de sare.

Efectul concentrației ionilor de hidrogen asupra echilibrului de precipitare.

Unul dintre cei mai importanți factori care influențează asupra gradului de precipitare este *p*H-ul soluției. Această influență (de fapt ca și celelalte) se face mai mult simțită în cazul precipitatelor cu o solubilitate medie. Metodele gravimetrice nu utilizează precipitate care au solubilitate mare. Acțiunea diverșilor factori asupra solubilității este studiată în special în cazul precipitatelor cu o solubilitate medie, pentru a găsi cele mai bune condiții de precipitare. În cazul precipitatelor cu solubilitate mică, influența factorilor care afectează solubilitatea este neglijabilă.

Hidroxizii metalici cu caracter amfoter și sărurile provenite de la acizi slabi cu o solubilitate medie, sînt precipitate asupra cărora acționează într-o măsură mai mare concentrația ionilor de hidrogen (respectiv *p*H-ul).

Precipitarea hidroxizilor cu caracter amfoter. În acest caz precipitantul este ionul hidroxil (OH^-). Din expresia produsului ionic al apei:

$$[H^+] \cdot [OH^-] = K_{H_2O} = 10^{-14}$$

se vede că odată cu creșterea concentrației ionilor de hidrogen, adică cu scăderea *p*H-ului, scade și concentrația ionilor hidroxil deoarece produsul ionic al apei (K_{H_2O}) este constant pentru o anumită temperatură. La precipitarea hidroxizilor, gradul de precipitare este dat de concentrația ionilor hidroxil; cu cît produsele de solubilitate ale hidroxizilor sînt mai mari, cu atît este necesară o concentrație în ioni OH^- mai mare pentru o precipitare practic completă.

Pentru a deduce relația dintre solubilitatea unui hidroxid și *p*H-ul soluției se pleacă de la un hidroxid amfoter de formă simplă MOH și se scriu cele două echilibre de disociere:

$$\underset{\text{(fază solidă)}}{MOH} \rightleftharpoons \underset{\text{(faza soluție)}}{M^+ + OH^-} \qquad P_{s_1} = [M^+] \cdot [OH^-]$$

$$\underset{\text{(fază solidă)}}{MOH} \rightleftharpoons \underset{\text{faza soluție)}}{MO^- + H^+} \qquad P_{s_2} = [MO^-] \cdot [H^+].$$

Solubilitatea hidroxidului este dată de suma concentrațiilor ionilor existenți în soluție:

$$S = [MOH]_{\text{dizolvat}} = [M^+] + [MO^-].$$

Înlocuind $[M^+]$ și $[MO^-]$ din cele două produse de solubilitate (pentru forma bazică și pentru forma acidă) se obține:

$$S = \frac{P_{s_1}}{[OH^-]} + \frac{P_{s_2}}{[H^+]} = \frac{P_{s_1}[H^+]}{K_{H_2O}} + \frac{P_{s_2}}{[H^+]}.$$

Deoarece $pH = -\lg [H^+]$ adică $[H^+] = 10^{-pH}$ se poate scrie

$$S = \frac{P_{s_1}}{K_{H_2O}} \cdot 10^{-pH} + P_{s_2} \cdot 10^{pH}. \qquad (14)$$

Raționînd în mod analog pentru cazul general, se obține:

$$M(OH)_n \rightleftharpoons M^{n+} + nOH^- \qquad P_{s_1} = [M^{n+}][OH^-]^n$$

$$M(OH)_n \rightleftharpoons MO_n^{n-} + nH^+ \qquad P_{s_2} = [MO_n^{n-}][H^+)^n$$

$$S = [M^{n+}] + [MO_n^{n-}] = \frac{P_{s_1}}{[OH^-]^n} + \frac{P_{s_2}}{[H^+)^n}$$

$$S = \frac{P_{s_1}[H^+]^n}{K_{H_2O}^n} + \frac{P_{s_2}}{[H^+]^n}$$

$$S = \frac{P_{s_1} \cdot 10^{-npH}}{K_{H_2O}^n} + P_{s_2} \cdot 10^{npH}. \qquad (15)$$

Din grupa hidroxizilor cu caracter amfoter fac parte: hidroxidul de argint, hidroxidul de zinc, hidroxidul de aluminiu, hidroxidul de magneziu, hidroxidul de crom, hidroxidul feric ș.a.

În figura 30 se reprezintă grafic solubilitatea hidroxizilor de fier, zinc și argint în funcție de *p*H.

În abscisă este dat *p*H-ul iar în ordonată solubilitatea, exprimată în moli/*l*.

$S = 10^{-5}$ moli/*l* corespunde pentru $Fe(OH)_3$ la *p*H = 3,5; pentru $Zn(OH)_2$ la *p*H = 8,6 iar pentru Ag(OH) la *p*H = 11.

În analiza gravimetrică problema se pune în sensul aflării *p*H-ului minim la care precipitarea ionului metalic are loc, practic, total. Pentru calcularea *p*H-ului minim de precipitare se pornește de la relația (15) în care se consideră numai prima parte a ei, adică disocierea hidroxizilor ca baze.

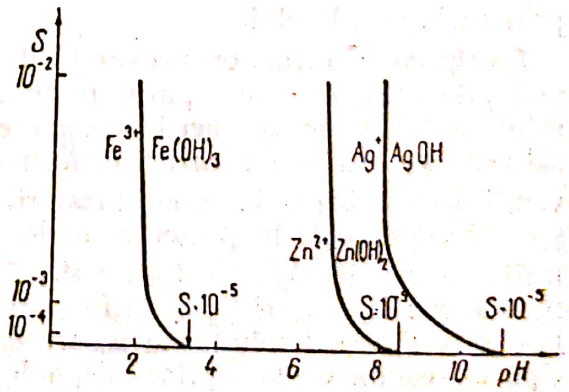


Fig. 30. Solubilitatea unor hidroxizi în funcție de *p*H

Calcularea pH-ului de precipitare al hidroxidului de magneziu ($P_{s_1} = 5{,}5 \cdot 10^{-12}$). Pentru aflarea solubilității se pune condiția unei precipitări cantitative. În cazul cînd se lucrează cu o macrobalanță la care cîntărirea se face cu o exactitate de 10^{-4} g, atunci concentrația (exprimată în grame pe volumul probei) în ioni Mg^{2+} ce pot rămîne în soluție (neprecipitați) trebuie să fie mai mică sau cel mult egală cu precizia la cîntărire (10^{-4} g). De obicei volumu' unei probe este în jur de 100 cm³. Solubilitatea hidroxidului de Mg în moli/*l* (egală în acest caz cu concentrația în ioni-gram Mg/*l* existenți în soluție) va fi : solubilitatea în grame pe litru împărțită la masa moleculară a hidroxidului de magneziu :

$$S = 10^{-4} \text{ g/100 cm}^3 = 10^{-3} \text{ g/1000 cm}_3$$

$$S = \frac{10^{-3}}{58} \text{ moli/}l.$$

Înlocuind valoarea solubilității și a produsului de solubilitate ale hidroxidului de magneziu în relația (15) simplificată se poate afla *p*H-ul minim de precipitare, egal cu :

$$\frac{10^{-3}}{58} = \frac{5{,}5 \cdot 10^{-12} \cdot 10^{-2 \cdot pH}}{10^{-28}}$$

de unde :

$$10^{-2 \cdot pH} = \frac{10^{-31}}{58 \cdot 5{,}5 \cdot 10^{-12}} = \frac{10^{-19}}{319} = \frac{10^{-21}}{3{,}19} = 3 \cdot 10^{-22} = 10^{-21{,}5}$$

iar

$$2pH = 21{,}5 \; ; \; pH \geq 10{,}75.$$

În acest caz, *p*H-ul trebuie să fie 10,75 sau mai mare. La un *p*H mai mic decît 10,75 precipitarea este incompletă sau nu are loc, în funcție de valoarea *p*H-ului.

Un calcul similar pentru hidroxidul feric ($P_{s_1} = 3{,}8 \cdot 10^{-38}$) arată că precipitarea lui este practic completă la $pH \geq 3{,}5$.

Cunoașterea *p*H-ului la care pot precipita unii hidroxizi metalici conduce la concluzii importante pentru analiza gravimetrică ; de exemplu, comparînd valorile *p*H-urilor minime de precipitare ale hidroxidului de magneziu și hidroxidului feric se întrevede posibilitatea separării celor doi ioni (Mg^{2+} și Fe^{3+}) prin reglarea *p*H-ului.

Precipitarea sărurilor provenite de la acizi slabi. Cunoașterea *p*H-ului de precipitare nu este mai puțin însemnată în cazul precipitării sărurilor cu o solubilitate medie ale acizilor slabi cum sînt : carbonații, oxalații, fosfații, sulfurile ș.a. În aceste cazuri la formarea precipitatului iau parte anioni proveniți de la acizii slabi corespunzători, adică anionii : CO_3^{2-}, $C_2O_4^{2-}$, PO_4^{3-}, S^{2-} ș.a. Acești anioni, în prezența ionilor de hidrogen din soluție, formează mai întîi ioni ca : HCO_3^-, $HC_2O_4^-$, HPO_4^{2-}, $H_2PO_4^-$ și HS^- și apoi molecule nedisociate ca : H_2CO_3, $H_2C_2O_4$, H_3PO_4, H_2S. Atît anionii formați cît și moleculele nedisociate au o tendință mică spre disociere. Concentrația anionilor ce participă la reacția de precipitare depinde foarte mult de concentrația ionilor de hidrogen, descrescînd odată cu creșterea acestei concentrații, respectiv cu scăderea *p*H-ului soluției.

Scanned with OKEN Scanner

Influența *p*H-ului asupra precipitării acestui tip de săruri nu este aceeași în toate cazurile ci depinde în primul rînd de produsul de solubilitate. Dacă produsul de solubilitate este mic, se cere o concentrație mică în ioni ce iau parte la formarea precipitatului. În concordanță cu aceasta, o sare cu un produs de solubilitate mic, poate să fie precipitată chiar dintr-un mediu puternic acid; se cunoaște din analiza calitativă că sulfurile din grupa hidrogenului sulfurat, care au produse de solubilitate mai mici decît 10^{-29}, precipită complet într-o soluție foarte acidă (*p*H=0,5). Influența *p*H-ului va fi mare numai în cazul precipitatelor cu solubilitate medie.

În afară de produsul de solubilitate, o mare importanță o prezintă și constantele de disociere ale acizilor slabi; atunci cînd constantele de disociere sînt mici, anionii participanți la precipitare se combină cu ionii de hidrogen, formînd produși stabili și în felul acesta măresc solubilitatea precipitatului.

Solubilitatea precipitatelor ce conțin anioni proveniți de la acizi slabi depinde deci de produsele de solubilitate ale sărurilor respective, de constantele de disociere ale acizilor slabi și de concentrația în ioni de hidrogen a soluției. Această dependență are loc conform unei relatii ce se stabilește pornind de la echilibrul:

$$MN \rightleftharpoons M^+ + N^-.$$

În prezența ionilor de hidrogen, are loc protonarea ionilor N^-:

$$N^- + H^+ \rightleftharpoons HN$$

Constanta de aciditate K_a pentru acidul slab HN este:

$$K_a = \frac{[H^+]\cdot[N^-]}{[HN]}.$$

Solubilitatea S se va calcula astfel:

$$S = [M^-] = \frac{P_s}{[N^-]}$$

$$[N^-]_{echilibru} = [N^-]_{inițial} - [HN]_{echilibru}$$

$[N^-]_{inițial} = S$, urmează că:

$$[N^-]_{echilibru} = S - [HN]_{echilibru}$$

$$[N^-]_{echilibru} = S - \frac{[N^-]_{echilibru}\cdot[H^+]}{K_a}$$

$$K_a\cdot[N^-]_{echilibru} = K_a\cdot S - [N^-]_{echilibru}\cdot[H^+]$$

De unde:

$$[N^-]_{echilibru} = \frac{K_a \cdot S}{K_a + [H^+]} = \frac{S}{1 + \frac{[H^+]}{K_a}}.$$

Dacă se înlocuiește în expresia care dă solubilitatea, se obține:

$$S = \frac{P_s\left(1 + \frac{[H^+]}{K_a}\right)}{S}$$

care conduce la relația ce exprimă solubilitatea în funcție de produsul de solubilitate, de concentrația în ioni de hidrogen și de constanta de disociere a acidului

$$S = \sqrt{P_s\left(1 + \frac{[H^+]}{K_a}\right)}$$

sau

$$S = \sqrt{P_s\left(1 + \frac{10^{-pH}}{K_a}\right)} \qquad (16)$$

Dacă se consideră acidul foarte puțin disociat, deci

$$[N^-]_{inițial} = [HN]_{la\ echilibru} = S$$

relația (16) se reduce la:

$$S = \sqrt{\frac{P_s \cdot 10^{-pH}}{K_a}}. \qquad (17)$$

În cazul unei sări de tipul M_mN_n, în prezența ionilor de hidrogen, apar:

$$HN^{(m-1)-},\ H_2N^{(m-2)-},\ \ldots,\ H_{(m-1)}N^-,\ H_mN.$$

Echilibrele succesive de disociere și respectiv constantele de disociere ale acestor forme sînt:

$$H_mN \rightleftharpoons H^+ + H_{(m-1)}N^-$$

$$k_{a_1} = \frac{[H^+] \cdot [H_{(m-1)}N^-]}{[H_mN]}$$

$$H_{(m-1)}N^- \rightleftharpoons H^+ + H_{(m-2)}N^{2-}$$

$$k_{a_2} = \frac{[H^+] \cdot [H_{(m-2)}N^{2-}]}{[H_{(m-1)}N^-]}$$

$$H_2N^{(m-2)-} \rightleftharpoons H^+ + HN^{(m-1)-}$$

$$k_{a_{(m-1)}} = \frac{[H^+]\cdot[HN^{(m-1)-}]}{[H_2N^{(m-2)-}]}$$

$$HN^{(m-1)-} \rightleftharpoons H^+ + N^{m-}$$

$$k_{a_m} = \frac{[H^+]\cdot[N^{m-}]}{[HN^{(m-1)-}]}.$$

Din expresiile constantelor de disociere se poate scoate concentrația anionilor protonați:

$$[H_mN] = \frac{[H^+]\cdot[H^{(m-1)}N^-]}{k_{a_1}}$$

$$[H_{(m-1)}N^-] = \frac{[H^+]\cdot[H_{(m-2)}N^{2-}]}{k_{a_2}}$$

$$[H_2N^{(m-2)-}] = \frac{[H^+]\cdot[HN^{(m-1)-}]}{k_{a_{(m-1)}}}$$

$$[HN^{(m-1)-}] = \frac{[H^+]\cdot[N^{m-}]}{k_{a_m}}$$

Solubilitatea precipitatului M_mN_n în prezența ionilor de hidrogen va corespunde sumei concentrațiilor tuturor formelor solubile:

$$\sum_{i=0}^{i=m}[H_iN^{(m-i)-}] = [N^{m-}] + \frac{[N^{m-}]\cdot[H^+]}{k_{a_m}} + \frac{[N^{m-}]\cdot]H^+]^2}{k_{a_m}k_{a_{(m-1)}}} + \cdots$$

$$\frac{[N^{m-}]\cdot[H^+]^{(m-1)}}{k_{a_m}\cdot k_{a_{(m-1)}}\cdots k_{a_2}} + \frac{[N^{m-}]\cdot[H^+]^m}{k_{a_m}\cdot k_{a_{(m-1)}}\cdots k_{a_2}\cdot k_{a_1}}.$$

Dînd factor comun pe $[N^{m-}]$ se obține:

$$\sum_{i=0}^{i=m}[H_iN^{(m-1)-}] = [N^{m-}]\left(1+\frac{[H^+]}{k_{a_m}} + \frac{[H^+]^2}{k_{a_m}\cdot k_{a_{(m-1)}}} + \cdots + \frac{[H^+]^m}{k_{a_m}\cdot k_{a_{(m-1)}}\cdots k_{a_1}}\right).$$

Înlocuind $[N^{m-}]$ în expresia produsului de solubilitate rezultă relația solubilității în funcție de produsul de solubilitate al sării, de concentrația în ioni de hidrogen și de constantele de aciditate ale tuturor speciilor formate între anionul sării și ionii de hidrogen:

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{P_s}{m^m\cdot n^n}\left(1+\frac{[H^+]}{k_{a_m}} + \frac{[H^+]^2}{k_{a_m}\cdot k_{a_{(m-1)}}} + \cdots + \frac{[H^+]^m}{k_{a_m}\cdot k_{a_{(m-1)}}\cdots k_{a_2}\cdot k_{a_1}}\right)^n}$$

sau scrisă în funcție de *p*H este:

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{P_s}{m^m \cdot n^n}\left(1+\frac{10^{-p\mathrm{H}}}{k_{a_m}}+\frac{10^{-2p\mathrm{H}}}{k_{a_m}\cdot k_{a_{(m-1)}}}+\ldots+\frac{10^{-mp\mathrm{H}}}{k_{a_m}\cdot k_{a_{(m-1)}}\ldots k_{a_2}\cdot k_{a_1}}\right)^n}. \quad (8)$$

Atunci cînd nu se cere o exactitate foarte mare la determinarea *p*H-ului de precipitare, se utilizează și pentru acest ultim caz, o relație simplificată, de forma:

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{P_s}{m^m \cdot n^n}\cdot\left(\frac{10^{-mp\mathrm{H}}}{k_{a_m}\cdot k_{a_{(m-1)}}\ldots k_{a_2}\cdot k_{a_1}}\right)^n} \quad (19)$$

Cu ajutorul acestei relații se pot calcula *p*H-urile de precipitare pentru diverse săruri provenite de la acizi slabi, de diferite tipuri, dacă se pune condiția ca solubilitatea precipitatului în grame/100 cm³ soluție să nu fie mai mare decît exactitatea la cîntărire.

Exemple. Să se calculeze *p*H-urile de precipitare ale carbonatului de calciu și oxalatului de calciu, care au:

$$P_{s\,(CaCO_3)} = 4{,}8\cdot10^{-9},\quad P_{s\,(CaC_2O_4)} = 2{,}6\cdot10^{-9}$$

$$\text{și } k_{a_1} = 4{,}3\cdot10^{-7},\quad k_{l_2} = 5{,}6\cdot10^{-11}$$

pentru acidul carbonic, iar:

$$k_{a_2} = 5{,}9\cdot10^{-2},$$

$$k_{a_2} = 6{,}5\cdot10^{-5}$$

pentru acidul oxalic. *p*H-ul de precipitare al carbonatului de calciu va fi:

$$S = 10^{-4}\ \text{g/100 cm}^3 = 10^{-3}\ \text{g/1 000 cm}^3$$

$$S = 10^{-3}/M_{CaCO_3} = 10^{-3}/100 = 10^{-5}\ \text{moli/litru.}$$

Se calculează *p*H-ul, utilizînd relația simplificată.

$$10^{-10} = \frac{4{,}8\cdot10^{-9}\cdot10^{-2p\mathrm{H}}}{4{,}3\cdot10^{-7}\cdot5{,}6\cdot10^{-11}};\qquad 10^{-2p\mathrm{H}} \leq \frac{24{,}08\cdot10^{-28}}{4{,}8\cdot10^{-9}};$$

$$10^{-2p\mathrm{H}} \leq 5\cdot10^{-19};\quad 10^{-2p\mathrm{H}} \leqslant 10^{0{,}699}\cdot10^{-19};\quad 10^{-2p\mathrm{H}} \leqslant 10^{-18{,}3};$$

$$2p\mathrm{H} \geqslant 18{,}3;\quad p\mathrm{H} \geqslant 9{,}15.$$

Așa cum a reieșit din calcul, carbonatul de calciu precipită în mediu alcalin.
*p*H-ul de precipitare al oxalatului de calciu este:

$$S = 10^{-4}\ \text{g/100 cm}^3 = 10^{-3}\ \text{g/1 000 cm}^3;\quad S = \frac{10^{-3}}{M_{CaC_2O_4}} = 10^{-3}/128 = 7{,}8\cdot10^{-6}\ \text{moli/l.}$$

Scanned with OKEN Scanner

Aplicînd aceeaşi relaţie simplificată, se obţine:

$$6{,}08\cdot10^{-11}=\frac{2{,}6\cdot10^{-9}\cdot10^{-2pH}}{38{,}35\cdot10^{-7}}=\frac{10^{-9}\cdot10^{-2pH}}{14{,}85\cdot10^{-7}}=7\cdot10^{-4}\cdot10^{-2pH}$$

$$10^{-2pH}\leqslant\frac{6{,}08\cdot10^{-11}}{7\cdot10^{-4}};\quad 10^{-2pH}\leqslant 8{,}7\cdot10^{-8};\quad 10^{-2pH}\leqslant 10^{0{,}94}\cdot10^{-8}$$

$$10^{-2pH}\leqslant 10^{-7{,}06};\quad 2pH\geqslant 7{,}06;\quad pH\geqslant 3{,}53.$$

Oxalatul de calciu este precipitat chiar într-un mediu acid, la $pH=3{,}53$.

Exemplele date arată influenţa pe care o au constantele de disociere ale acizilor slabi asupra solubilităţii precipitatelor corespunzătoare acestor acizi, deoarece produsele de solubilitate sînt de acelaşi ordin de mărime.

Curba din figura 31 reprezintă variaţia solubilităţii acetatului de argint, la modificarea *p*H-ului.

Precipitarea sărurilor acizilor tari. Anionii acizilor tari nu reţin ionii de hidrogen deoarece acizii corespunzători sînt complet disociaţi şi prin urmare, echilibrul de precipitare al sărurilor provenite de la aceşti acizi nu depinde aproape deloc de *p*H-ul soluţiei. Dacă totuşi se ia în considerare influienţa excesului de acid, în astfel de cazuri, aceasta se face numai pentru că la adăugarea unei cantităţi mari de acid, creşte tăria ionică a soluţiei; uneori se pot forma complecşi solubili, ca de exemplu:

$$AgCl+3HCl=H_3[AgCl_4].$$

Situaţia este oarecum diferită la precipitarea sulfaţilor cu o solubilitate medie, avînd în vedere că disocierea acidului sulfuric are loc practic total numai în prima treaptă, cînd se formează ionii: H^+ şi HSO^-. Disocierea în a doua treaptă:

$$HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-}$$

este destul de înaintată ($k_2=1{,}2\cdot10^{-2}$), dar nu completă.

Atunci cînd produsul de solubilitate al precipitatului nu este mic şi concentraţia ionilor de hidrogen este suficient de mare, ionii de hidrogen se pot combina cu ionii SO_4^{2-} pentru a forma ionii HSO_4^- şi în această situaţie nu se poate ignora complet influenţa *p*H-ului asupra precipitării sulfaţilor. Efectul acesta este cu atît mai pronunţat, cu cît sulfaţii sînt mai solubili, cum sînt: $CaSO_4$ ($P_s=6{,}1\cdot10^{-5}$); $SrSO_4$ ($P_s=2{,}8\cdot10^{-7}$) şi $PbSO_4$ ($P_s=2{,}2\cdot10^{-8}$). Solubilitatea în prezenţa

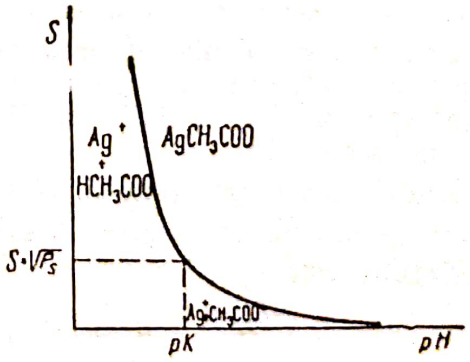


Fig. 31. Solubilitatea acetatului de argint în funcţie de *p*H

ionilor de hidrogen crește și în cazul sulfaților mai puțin solubili ca: $BaSO_4$ ($P_s = 1 \cdot 10^{-10}$). Datele din tabelul IX demonstrează cele arătate.

Tabelul IX

Variația solubilității sulfatului de bariu în funcție de concentrația acidului azotic

HNO_3 (concentrație molară)	0,05	0,1	0,5	1,0	2,0
S_{BaSO_4} în m moli/*l*, la 19°C	0,9	1,2	3,9	7,7	11,0
S_{BaSO_4} în m moli/*l*, la 100°C	0,7	—	26,5	41,6	—

În practica precipitării se folosesc, de cele mai multe ori, soluții acide cu scopul de a se obține precipitate cristaline cu grăunte mare. Creșterea solubilității precipitatului datorită prezenței acidului, este eliminată la sfîrșitul precipitării prin adăugare de precipitant în exces și chiar prin neutralizarea acidului.

Efectul de sare (al electrolitului inert sau al ionilor străini.)

Solubilitatea unui precipitat depinde, într-o oarecare măsură și de concentrația în ioni străini existenți în soluție, de aceea, acest efect poartă numele de *efect al ionilor străini*. Concentrația în ioni străini este cu atît mai mare, cu cît electrolitul de la care provin se disociază mai puternic. În cazul în care în soluție există electroliți tari (total disociați), solubilitatea precipitatului variază în funcție de concentrația în electrolit și de aceea, această influență se mai numește și *efectul electrolitului inert*. Deoarece cu foarte puține excepții sărurile sînt electroliți tari, acțiunea ionilor străini asupra solubilității precipitatelor se mai întîlnește și sub numele de efect de sare. Prin introducerea unui exces de ioni în soluție, deci prin creșterea tăriei ionice a soluției, apar forțe de atracție între ionii precipitatului și ionii existenți în soluție, conducînd la mărirea solubilității sării precipitate. La creșterea tăriei ionice a soluției contribuie și ionii comuni cu precipitatul și de aceea *trebuie să se acorde o atenție deosebită excesului de precipitant (nu poate fi oricît de mare.)*.

Pentru a se calcula influența pe care o exercită tăria ionică asupra solubilizării precipitatului, se înlocuiesc concentrația teoretică (concentrația) cu concentrația efectivă (activitatea) și respectiv produsul de solubilitate cu produsul de activitate.

Activitatea a este concentrația efectivă, practică sau aparentă și așa după cum s-a arătat, este egală cu produsul dintre concentrația C și factorul de activitate adică:

$$a = f_a \cdot C$$

Concentrația se calculează pentru electroliții puternici, considerîndu-i total disociați. Factorul de activitate măsoară influențele atracției electrostatice

și a forțelor de repulsie dintre ioni. Dacă $f_a < 1$, înseamnă că ionul este reținut în mișcările lui prin forțe interionice, în acest caz $a < C$.

Dacă:

$$f_a = 1, \text{ atunci } a = C,$$

ceea ce arată că ionul acționează total în soluție.

Soluțiile electroliților tari, de concentrație mare conțin un număr mare de ioni și în aceste cazuri, se introduc în calcule factorii de activitate. Începînd de la concentrația $C = 10^{-4}$ moli/l se poate considera $f_a = 1$. În cazul electroliților slabi există un grad de disociere și cu cît acesta este mai mic, cu atît concentrația în ioni din soluție este mai mică, în acest caz, se consideră $f_a = 1$ și $a = C$.

Pentru soluțiile la care tăria ionică nu depășește valoarea 0,02, factorii de activitate ai ionilor cu aceeași sarcină sînt aproximativ egali. Valorile factorilor de activitate (cu un grad de precizie suficient de mare) sînt dați în tabelul X.

Tabelul X

Valorile factorilor de activitate în funcție de tăria ionică

Tăria ionică	0	0,001	0,002	0,005	0,01	0,05	0,1	0,2
Ioni monovalenți	1	0,97	0,95	0,93	0,90	0,81	0,76	0,70
Ioni bivalenți	1	0,87	0,82	0,74	0,66	0,44	0,33	0,24
Ioni trivalenți	1	0,73	0,64	0,51	0,39	0,15	0,08	0,04
Ioni tetravalenți	1	0,56	0,45	0,30	0,19	0,04	0,01	0,003

Relația care exprimă solubilitatea unui compus precipitat (M_mN_n) ca o funcție de tăria ionică se obține pornind de la expresia produsului de activitate:

$$P_a = [M]^m \cdot [N]^n \cdot f_M^m \cdot f_N^n = P_s \cdot f_M^m \cdot f_N^n.$$

Dacă se consideră $f_M = f_N = f_a$ pentru ioni de sarcină egală rezultă:

$$P_a = P_s \cdot f_a^{m+n}$$

$$[M]^m \cdot [N]^n = \frac{P_a}{f_a^{m+n}}.$$

Se introduce solubilitatea, știind că $[M] = mS$ și $[N] = nS$

$$m^m \cdot n^n \cdot S^{m+n} = \frac{m^m \cdot n^n \cdot S_o^{m+n}}{f_a^{m+n}} \quad \text{sau:} \quad S = \frac{S_o}{f_a}.$$

Dacă se logaritmează și se introduce și valoarea lui f_a din una dintre relațiile Debye-Hückel, se obține:

$$\lg S = \lg S_0 - \lg f_a = \lg S_0 + 0{,}505\, z_1 z_2 \frac{\sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}} \qquad (20)$$

în care:

S este solubilitatea la tăria ionică egală cu μ

S_0 — solubilitatea la tăria ionică egală cu zero.

Celelalte notații sînt cunoscute.

Ecuația (20) prevede o mărire a solubilității precipitatelor cu creșterea tăriei ionice și arată că solubilitatea sărurilor ionilor polivalenți este mai mult afectată de către tăria ionică, a soluției, decît solubilitatea sărurilor ionilor univalenți.

În figura 32 se reprezintă solubilitatea cromatului de bariu (I) și a iodatului de bariu (II) în funcție de tăria ionică a soluției.

Liniile sînt calculate folosind ecuația (20), iar curbele punctate au fost găsite practic.

Datele experimentale concordă cu cele teoretice la tărie ionică mică, iar abaterile sînt cu atît mai mari cu cît crește tăria ionică.

Cele arătate mai sus se pot ilustra printr-un exemplu.

Să se calculeze solubilitatea molară a sulfatului de plumb ($P_s = 2\cdot10^{-8}$) în trei cazuri:

a) cînd nu există exces de precipitant și nici ioni străini;

b) cînd excesul de precipitant este 10^{-2} ioni-g/l;

c) cînd nu există exces de precipitant, dar se introduce în soluție azotat de potasiu încît concentrația să fie 10^{-1} moli/l:

a) $S^2 = 2\cdot10^{-8}$

$S = 1{,}41\cdot10^{-4}$ moli/l

b) $S = \dfrac{2\cdot10^{-8}}{10^{-2}} = 2\cdot10^{-6}$ moli/l.

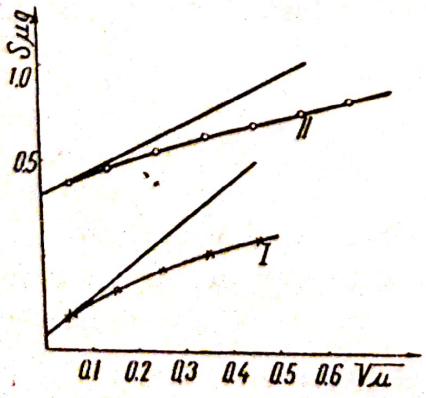


Fig. 32. Solubilitatea cromatului de bariu și a iodatului de bariu în funcție de tăria ionică a soluției

Aceste valori se obțin atunci cînd nu se ține seama de tăria ionică.

Dacă se iau în considerație factorii de activitate, rezultă:

$$S = \frac{2\cdot10^{-8}}{10^{-2}\cdot f_{SO_4^{2-}}\cdot f_{Pb^{2+}}}$$

Se calculează tăria ionică a soluției pentru un exces de precipitant (acid sulfuric $= 10^{-2}$ moli/l):

$$\mu = 0{,}5\,(10^{-2}\cdot4 + 2\cdot10^{-2}) = 3\cdot10^{-2} = 0{,}03.$$

Se consideră:

$$f_{SO_4^{2-}} = f_{Pb^{2+}}.$$

Din tabelul X se scoate factorul de activitate pentru $\mu=0,03$ şi se calculează solubilitatea sulfatului de plumb.

$$S = \frac{2\cdot10^{-8}}{10^{-2}\cdot 0,55^2} = 6,61\cdot10^{-5} \text{ moli/}l.$$

c) În cazul acesta:

$$S = \sqrt{\frac{2\cdot10^{-8}}{f_{SO_4^{2-}}\cdot f_{Ba^{2+}}}}$$

$$\mu = 0,5\,(10^{-1}+10^{-1}) = 10^{-1}$$

$$f_{SO_4^{2-}} = f_{Ba^{2+}} = 0,33 \text{ (din tabelul } X)$$

$$S = \sqrt{\frac{2\cdot10^{-8}}{0,33^2}} = \frac{1,41\cdot10^{-4}}{0,33} = 4\cdot10^{-4} \text{ moli/}l.\,.$$

Rezultatele obţinute arată că o creştere a tăriei ionice a soluţiei conduce la o mărire a solubilităţii.

Efectul de sare trebuie luat în consideraţie la determinarea unui anumit ion dintr-o soluţie, care conţine cantităţi mari de electroliţi puternic disociaţi. Această situaţie apare des la analiza materialelor naturale, a produselor industriale sau atunci cînd se adaugă cantităţi mari de diferiţi reactivi (acizi, alcalii, săruri) în diferite stadii de analiză, înaintea precipitării. În astfel de cazuri, creşterea efectului de sare este o sursă de erori în determinările gravimetrice dacă nu se introduc factorii de activitate corespunzători tăriei ionice.

În tabelul XI este dată solubilitatea sulfatului de plumb într-o soluţie care conţine sulfat de sodiu de diferite concentraţii.

Tabelul XI

Solubilitatea sulfatului de plumb nîtr-o soluţie de sulfat de sodiu

Na_2SO_4 moli/l	0	0,001	0,01	0,02	0,04	0,10	0,20	0,50
Solubilitatea 10^{-5}moli/l determinată	15,2	2,4	1,6	1,4	1,3	1,6	2,3	2,3
Solubilitatea. 10^{-5}moli/l calculată	15,2	2,3	0,23	0,11	0,055	0,02	0,0064	0,0048

Dacă tăria ionică a soluţiei nu este prea mare, pentru simplificarea calculelor, se poate admite $f_a=1$ şi deci se poate înlocui produsul de activitate cu produsul de solubilitate.

Creşterea solubilităţii precipitatelor în urma procesului de complexare (influenţa liganzilor asupra solubilităţii precipitatelor). Aşa cum s-a arătat mai înainte, influenţa *p*H-ului asupra precipitării compuşilor cu o solubilitate medie se datoreşte scăderii concentraţiei unuia dintre ionii care participă la reacţia de

Scanned with OKEN Scanner

precipitare, prin combinarea lui cu ionii de hidrogen. În totdeauna cînd se fixează unul dintre ionii precipitatului sub forma unei combinații stabile, crește solubilitatea lui, iar dacă concentrația ionului respectiv este redusă așa de mult încît nu se mai atinge valoarea produsului de solubilitate, atunci se poate împiedica chiar și precipitarea. Același efect îl manifestă și formarea complecșilor stabili dintre diverșii liganzi și unul dintre ionii precipitatului, conducînd la micșorarea concentrației ionului respectiv și în felul aceste la o mărire a solubilității. Solubilitatea unui precipitat, în aceste condiții, este determinată atît de produsul de solubilitate al precipitatului cît și de constantele de solubilitate ale complecșilor formați.

Disocierea unui complex (ion sau moleculă) este caracterizată prin constanta sa de instabilitate K_l, sau prin constanta de stabilitate $K_s = 1/K_l$.

Dacă se ia în considerare echilibrul de precipitare al sării greu solubile M_mN_n:

$$M_mN_n \rightleftharpoons mM + nN$$

și se presupune un ligand L care acționează cu cationul M, prin formare de complecși, se pot scrie reacțiile:

$$M + 1L \rightleftharpoons ML_1$$
$$M + 2L \rightleftharpoons ML_2$$
$$\vdots$$
$$M + lL \rightleftharpoons ML_l.$$

Constantele respective de stabilitate vor fi:

$$K_{s_1} = \frac{[ML_1]}{[M]_1 \cdot [L]}; \quad K_{s_2} = \frac{[ML_2]}{[M] \cdot [L]^2}; \ldots K_{s_l} = \frac{[ML_l]}{[M] \cdot [L]^l}.$$

În prezența ligandului L pot fi fixați o parte din ionii M, conducînd la o solubilizare parțială a precipitatului. Cînd toți ionii M sînt complexați, solubilizarea este totală.

Dacă se notează concentrația totală în cation cu $[M]_t$ și care este egală cu mS, atunci:

$[M]_t$ (din soluție) va fi dată de suma:

$$[M_t] = [M] + [ML_1] + [ML_2[+ \ldots + [ML_l] = mS.$$

Înlocuind concentrațiile complecșilor formați în funcție de constantele lor de stabilitate, se obține:

$$[M_t] = [M] + [M] \cdot [L] \cdot K_{s_1} + [M] \cdot [L]^2 \cdot K_{s_2} + \ldots + [M] \cdot [L]^l \cdot K_{s_l}.$$

Prin scoaterea lui [M] ca factor comun, devine:

$$[M]_t = [M] (1 + [L] \cdot K_{s_1} + [L]^2 \cdot K_{s_2} + \ldots + [L]^l \cdot K_{s_l}).$$

Scanned with OKEN Scanner

Suma din paranteză este notată cu ψ şi astfel se poate scrie:

$$[M]_t = [M] \cdot \psi.$$

Prin înlocuirea în relaţia produsului de solubilitate a lui [M] în funcţie de $[M]_t$ se obţine:

$$[M]_t^m \cdot [N]^n = P_s \cdot \psi^m$$

$$S^{m+n} = \frac{P_s \cdot \psi^m}{m^m \cdot n^n},$$

de unde:

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{P_s \cdot \psi^m}{m^m \cdot n^n}}. \qquad (21)$$

Pentru cazul cînd anionul N este trecut în complex:

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{P_s \cdot \psi^n}{m^m \cdot n^n}}. \qquad (22)$$

Dacă constantele de stabilitate K_s sînt foarte mici, adică complexul este uşor disociabil, în suma ψ, s-ar putea neglija aceste constante faţă de 1 (cînd produsul de solubilitate al precipitatului permite) şi în felul acesta solubilitatea se calculează după realaţia (9). Formarea complecşilor ce au constante de stabilitate mari (complecşi stabili) influenţează solubilitatea precipitatului cu atît mai mult cu cît constantele de stabilitate au valori mai mari. De exemplu clorura de argint se poate dizolva atît în amoniac, formînd ionul complex $[Ag(NH_3)_2]^+$ cît şi în cianură, formînd ionul complex $[Ag(CN)_2]^-$. Constantele de stabilitate ale acestor doi ioni complecşi sînt:

$$K_{s\,[Ag(NH_3)_2]^+} = 1{,}5 \cdot 10^7$$

$$K_{s\,[Ag(CN)_2]^-} = 1 \cdot 10^{21}.$$

Comparînd aceste două constante, reiese că solubilitatea clorurii de argint este mai mare în soluţie de cianură decît în soluţia de amoniac.

Dacă într-o soluţie ce conţine ioni de argint se introduc ioni cianhidrici (CN^-), se poate împiedica precipitarea ionului de argint sub formă de clorură, bromură, iodură şi parţial sub formă de sulfură (care este foarte greu solubilă). La adăugarea de amoniac este împiedicată total precipitarea clorurii, parţial a bromurii, iar celelalte precipitate cu produse de solubilitate mult mai mici (iodura şi sulfura) se formează.

În afară de constantele de stabilitate, o influenţă mare o prezintă şi excesul de ligand. Cu cît concentraţia în ligand este mai mare, cu atît gradul de disociere al complexului format este mai mic şi echilibrul de complexare se deplasează spre formarea complexului, prin consumarea ionilor cu care se com-

Scanned with OKEN Scanner

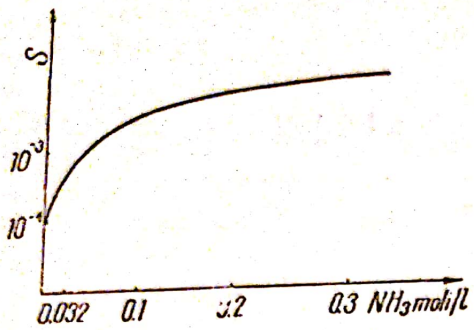


Fig. 33. Dependența solubilității clorurii de argint de concentrația în amoniac

plexează ; în felul acesta crește solubilitatea precipitatelor. În figura 33 se arată modul cum depinde solubilitatea clorurii de argint în funcție de concentrația în amoniac.

În cazul în care, în soluția ce conține ionii de argint s-a introdus o cantitate stoechiometrică de cianură de potasiu, la adăugarea de ioni J^- se formează iodură de argint ; atunci cînd cianura de potasiu a fost adăugată în exces mare, precipitatul este împiedicat să se mai formeze.

Solubilitatea unui precipitat, în prezență de agenți de complexare, depinde în mare măsură și de valoarea produsului de solubilitate al precipitatului, precum și de concentrația în precipitant. În prezența unui ligand care poate forma complecși cu unul dintre ionii precipitatului, la o anumită concentrație a ligandului se va dizolva mai ușor un compus care are produsul de solubilitate mai mare. De asemenea, pentru aceleași considerente, solubilitatea unui precipitat scade în prezența ionilor comuni cu ionii precipitatului. *p*H-ul soluției prezintă importanță atunci cînd liganzii sînt molecule sau ioni capabili să se combine cu ionii de hidrogen. Se pot da ca exemple moleculele de amoniac care cu H^+ formează ioni NH_4^+ sau anionii acizilor slabi ca CN^-, tartric, citric care de asemenea formează acizi greu disociabili. În toate aceste cazuri, scăderea *p*H-ului conduce la descompunerea complecșilor. Mărirea concentrației în ioni de hidrogen se poate folosi pentru decomplexare, deci în favoarea precipitării, cu condiția ca solubilitatea sării respective să nu fie influențată de micșorarea *p*H-ului. De exmplu, dacă soluția amoniacală care conține sarea complexă $[Ag(NH_3)_2]Cl$ este acidulată, ionul complex este distrus și precipită clorura de argint :

Mărirea solubilității compușilor precipitați, ca rezultat al formării de complecși, se poate obține atît cu liganzi, ioni diferiți de ionii precipitatului, cît și cu liganzi ioni comuni cu cei ai precipitatului. Se dau ca exemple : dizolvarea iodurii mercurice în iodură de potasiu ; a hidroxizilor cu caracter amfoter în exces de bază ș.a.

Calcularea solubilității halogenurilor de argint în prezența soluțiilor de amoniac de diferite concentrații.

$$P_{s\,(AgCl)} = 1 \cdot 10^{-10}; \quad P_{s\,(AgBr)} = 4 \cdot 10^{-13}; \quad P_{s\,(AgJ)} = 1 \cdot 10^{-16}.$$

Valorile lui k_{s_1} și k_{s_2} corespunzătoare celor doi ioni complecși $[AgNH_3]^+$ și $[Ag(NH_3)_2]^+$ sînt $k_{s_1} = 1{,}6 \cdot 10^3$ și $k_{s_2} = 1{,}1 \cdot 10^7$.

Pentru $[NH_3]=1$ mol/l.

$$S^{m+n}=\frac{P_s\cdot\varphi^m}{m^m\cdot n^n}.$$

Solubilitatea clorurii de argint, cu $P_s=10^{-10}$, va fi:

$$S^2=10^{-10}(1+1{,}6\cdot10^3\cdot1+1{,}1\cdot10^7\cdot1)=1{,}1\cdot10^{-3}.$$

$$S=3{,}3\cdot10^{-2}\ \text{moli/}l.$$

Solubilitatea bromurii de argint, cu $P_s=4\cdot10^{-13}$:

$$S^2=4\cdot10^{-13}\cdot1{,}1\cdot10^7=4{,}4\cdot10^{-6}$$

$$S=2{,}1\cdot10^{-3}\ \text{moli/}l.$$

Solubilitatea iodurii de argint cu $P_s=1\cdot10^{-16}$

$$S^2=10^{-16}\cdot1{,}1\cdot10^7=1{,}1\cdot10^{-9}$$

$$S=3{,}3\cdot10^{-5}\ \text{moli/}l.$$

Pentru $[NH_3]=10^{-3}$ moli/l.

Solubilitatea clorurii de argint:

$$S^2=10^{-10}\,(1+1{,}6+1{,}1\cdot10)=13{,}6\cdot10^{-10}$$

$$S=3{,}7\cdot10^{-5}\ \text{moli/}l.$$

Solubilitatea bromurii de argint:

$$S^2=4\cdot10^{-13}\cdot13{,}6=54{,}4\cdot10^{-13}$$

$$S=2{,}33\cdot10^{-6}\ \text{moli/}l.$$

Solubilitatea iodurii de argint:

$$S^2=1\cdot10^{-16}\cdot13{,}6=13{,}6\cdot10^{-16}$$

$$S=3{,}70\cdot10^{-8}\ \text{moli/}l.$$

Acest exemplu ilustrează cele arătate mai înainte adică modul cum influențează concentrația ligandului, precum și produsul de solubilitate asupra variației solubilității precipitatelor, prin complexarea unuia dintre ionii participanți la echilibrul de precipitare.

Ca și influența *p*H-ului și acest efect al complexării asupra măririi solubilității precipitatelor își găsește o aplicare importantă în procedeele de separare, prin mascarea unor ioni care ar putea să interfere sau să împiedice precipitarea.

Solubilitatea precipitatelor în prezența unui sistem redox. Solubilitatea unui precipitat crește atunci cînd activitatea unuia dintre ionii săi din soluție scade. Așa după cum s-a văzut, activitatea ionilor poate fi modificată în urma unor procese secundare ca formare de acizi și complecși stabili, prin mărirea tăriei ionice ș. a.

Solubilitatea precipitatului poate de asemenea să fie influențată atunci cînd ioni ai precipitatului din soluție sînt antrenați într-o reacție secundară redox. Dacă în soluție se află fie oxidanți, fie reducători, care pot să acționeze printr-o reacție redox asupra ionilor precipitatului, transformîndu-i, concentrația acestor ioni din soluție scade și pentru restabilirea echilibrului, o nouă cantitate de precipitat se va dizolva și disocia. Astfel se poate da ca exemplu creșterea solubilității unei sulfuri greu solubile prin oxidarea ionului sulfhidric:

$$MS \rightleftharpoons M^{2+} + S^{2-}$$

$$[M^{2+}] \cdot [S^{2-}] = P_s .$$

În prezența unui oxidant ionul sulfhidric va trece în sulf elementar, după reacția:

$$S^{2-} - 2e = S.$$

Concentrația în ioni sulfhidric din membrul al doilea al echilibrului de dizolvare scade și în felul acesta echilibrul se va deplasa spre dreapta. Influența reacțiilor redox depinde de potențialul redox al sistemului care acționează, cît și de potențialul redox al sistemului asupra căruia se acționează. O contribuție importantă la stabilirea echilibrelor in soluție (precipitare și redox) o au deasemenea perodusul de solubilitate, concentrația ionului comun din soluție și concentrația oxidantului sau reductorului străin.

Influența dizolvantului asupra solubilității precipitatelor.

Solubilitatea substanțelor variază și cu natura dizolvantului, deoarece în funcție de constanta dielectrică a acestuia diferă energia liberă a ionilor. Diferența de energie liberă a unui ion în doi dizolvanți (1 și 2) cu constantele dielectrice ε_1 și ε_2 este dată de ecuația lui Born:

$$F_2 - F_1 = \Delta F = (z^2 e^2/2) [(1/r_2 \varepsilon_2) - (1/r_1 \varepsilon_1) \qquad (23)$$

în care:

F_2 și F_1 sînt energiile libere ale ionului în cei doi dizolvanți;
ΔF — diferența de energie;
z — sarcina electrică;
r_2 și r_1 — razele celor doi ioni;
ε_2 și ε_1 — constantele dielectrice ale celor doi dizolvanți;
e — sarcina electronică

Din ecuația Born reiese că solubilitatea unei sări este mai mică într-un dizolvant cu constantă dielectrică mică decît într-un dizolvant cu constantă dielectrică mare. De asemenea, solubilitatea sărurilor cu ioni cu volum mic și sarcină mare sînt mai mult influențate de către schimbările constantei dielectrice a mediului.

Această problemă a modificării solubilității unei substanțe în funcție de natura dizolvantului este mult mai complexă, trebuie să se aibă în vedere o serie de alți factori, printre care și coeficientul de distribuție în cazul solvenților nemiscibili. In mod cu totul general, se pot prezenta unele reguli de importanță practică. Astfel, compușii heteropolari (ionici) sînt mult mai puțin solubili în

Scanned with OKEN Scanner

dizolvanți organici sau în amestecuri apă-dizolvant organic decît numai în apă, pentru că acești dizolvanți au constante dielectrice mici ; iar compușii ionilor cu reactivii organici au o solubilitate mai mare în dizolvanți organici. Astfel, oxichinolatul de aluminiu se dizolvă bine în cloroform, iar solubilitatea sulfatului de plumb este mai mică într-un amestec de apă și alcool (cu 10 pînă la 50% alcool) ; solubilitatea percloratului de potasiu scade mult în alcool, în acetat de etil ș.a. după cum se vede din tabelul XII.

Tabelul XII

Solubilitatea percloratului de potasiu în diverși dizolvanți

Dizolvant	Apă	Alcool metilic	Alcool etilic	Alcool propilic-*n*	Alcool butilic-*n*	Acetat de etil
g $KClO_3$/100 g dizolvant	2,02	0,105	0,012	0,010	0,0045	0,0015

Solubilitatea sulfatului de plumb în amestecuri apă-solvent organic

Dizolvantul organic	Dioxan	Acetonă	Glicerină	Alcool etilic	Alcool metilic
Solubilitatea $PbSO_4$ în moli.10^{-6}	109,2	50,8	69,2	60,2	61,8

Diferența de solubilitate a substanțelor în diverși dizolvanți este aplicată pentru realizarea de separări. De exemplu, cu alcool butilic normal se poate separa din soluție apoasă percloratul de potasiu prin extracția percloratului de sodiu și a percloratului de litiu. Cu un amestec de alcool-eter se poate dizolva dintr-un amestec de azotat de calciu și azotat de stronțiu, numai azotatul de calciu.

4.4.3. Formarea precipitatelor și structura lor morfologică

La elaborarea metodelor gravimetrice de analiză, o treaptă importantă o constituie obținerea de precipitate cu un grad mare de puritate. Mecanismul de precipitare nu este așa de simplu după cum pare, ci are un caracter complex, fiind însoțit de o serie de fenomene secundare.

În analiza gravimetrică, alături de faptul că precipitatul trebuie să fie greu solubil, el mai trebuie să posede și o anumită structură morfologică care să-i permită să se filtreze cît mai ușor, să nu absoarbă impurități, să fie ușor de spălat, ș.a.

După structura lor, precipitatele pot fi împărțite în două mari grupe : *precipitate cristaline* și *precipitate amorfe* : între ele se situează cele cu structură de tranziție.

Pentru determinări gravimetrice sînt utilizate în special precipitatele cristaline, mai puțin cele amorfe.

4.4.3.1. Precipitate cristaline

Urmărind scurtarea duratei de lucru, în analiză sînt preferate acele precipitate care se depun ușor sub forma unor cristale relativ mari. Suprafața totală a unei cantități de precipitat microcristalin este mai mare decît a aceleiași cantități de precipitat în stare macrocristalină. Cantitatea de impurități adsorbită de către precipitatul macrocristalin este mai mică decît cea adsorbită de către cel microcristalin. Astfel, în primul caz, spălarea se face de mai puține ori și volumul de apă de spălare este mai mic iar timpul de lucru mai scurt. Cristalele mici pot de asemenea să astupe porii filtrului, îngreunînd astfel filtrarea.

Pentru a se obține precipitate cu o anumită formă cristalină și cu un anumit grad de solubilitate, trebuie respectate mai multe condiții, deoarece în funcție de condițiile de lucru, același compus poate să apară ca un precipitat cristalin, gelatinos sau chiar coloidal. Obținerea unei anumite forme cristaline a unei substanțe depinde de razele ionilor și de sarcinele lor. Ionii cu sarcină opusă se atrag în cristal iar ionii de același semn se resping datorită forțelor electrice. După legea lui Coulomb, atracția dintre cationul și anioniul unei sări cristalizate este proporțională cu mărimea:

$$\frac{z_M \cdot z_N}{(r_M + r_N)^2}$$

în care:

z_M și z_N sînt sarcina cationului și respectiv a anionului, r_M și r_N sînt razele cationului și anionului, iar $(r_M + r_N)$ reprezintă distanța dintre centrele celor doi ioni.

Energia totală care menține ionii în cristal este *energia rețelei cristaline*. De obicei, energia rețelei cristaline se exprimă prin energia care se poate degaja la formarea unei molecule-gram de cristal din ionii liberi. Atunci cînd se formează un precipitat cristalin are loc distrugerea legăturilor dintre ioni și moleculele dizolvantului. În acest scop este necesar să se consume energia acestei legături, care este energia de dizolvare a ionilor. Ionii eliberați de moleculele dizolvantului se leagă între ei și se dispun într-o anumită ordine, formînd cristale. Acest fenomen are loc cu o degajare de energie corespunzătoare energiei rețelei cristaline. Cu cît energia de dizolvare este mai mică și cu cît energia rețelei cristaline este mai mare, cu atît precipitatul se formează mai ușor.

Capacitatea ionilor de a forma precipitate este caracterizată prin mărimea z/r, denumită *potențial ionic*, La o valoare mică a acestei mărimi, ionii formează greu precipitate: de exemplu, cationii monovalenți Na^+ și K^+, care au potențiale ionice de 1,0 și respectiv 0,8, formează un număr foarte redus de precipitate în comparație cu ionii Al^{3+}, Fe^{3+}, care au potențialele ionice de 5,3 și respectiv 4,5.

Trebuie avut în vedere și faptul că energia rețelei cristaline este mai mare în cazul cînd raportul dintre razele ionilor este de așa natură încît ionii se pot

dispune unul lîngă altul, formînd o structură compactă şi stabilă. În afară de aceasta, trebuie să se ţină seama, în multe cazuri, la formarea precipitatului de posibilitatea trecerii legăturii ionice într-o legătură covalentă mai stabilă.

Formarea cristalelor. Un factor important, care contribuie la obţinerea unor anumite forme cristaline îl constituie viteza de formare a precipitatului. Cu cît viteza de formare va fi mai mică, cu atît se vor obţine cristale mai bine definite care nu trec prin filtru.

Formarea propriu-zisă a precipitatului are loc în mai multe faze. La adăugarea unei cantităţi foarte mici de reactiv nu se observă o precipitare. Se formează o soluţie a precipitatului. Pe măsură ce se adaugă reactivul această soluţie devine mai concentrată, pînă ajunge saturată. Excesul de reactiv duce la o soluţie suprasaturată. Starea de suprasaturare este metastabilă şi caută să treacă într-o formă stabilă prin formarea de *germeni de cristalizare* (centre de cristalizare), sau *nuclei*. *Germenii de cristalizare* sînt asocieri ale unui număr mic de molecule ale precipitatului. Prin asocierea acestora, numărul total de particule din soluţie scade.

Fenomenul prin care se formează nucleele poartă numele de *nucleere*. Nucleerea este definită ca, procesul de generare dintr-o fază iniţială metastabilă a unei faze noi mai stabile, capabile să se dezvolte spontan. Procesul de nucleere guvernează natura şi puritatea precipitatelor. Dacă precipitarea este astfel condusă încît să se formeze un număr mare de nuclee, precipitarea va fi rapidă, cristalele mici, filtrarea şi spălarea dificilă, iar puritatea precipitatului scăzută. Cînd precipitarea este efectuată în aşa fel încît să apară puţine nuclee, atunci se va produce o precipitare lentă, cu formare de cristale mari, filtrarea şi spălarea se vor face mai uşor şi puritatea precipitatului va fi înaintată.

Controlul procesului de nucleere, (formarea germenilor de cristalizare) are o importanţă considerabilă în chimia analitică. Modul cum apar nucleele nu este cunoscut exact: se ştie însă că soluţiile nu sînt în mod absolut omogene, ci conţin unele fluctuaţii în concentraţia substanţei dizolvate, care duc la agregate moleculare (cristale embrionare). Dacă se examinează la un ultramicroscop volume infinitezimale de soluţie se observă variaţii de concentraţii. Concepţia obişnuită de a considera soluţiile omogene se bazează pe observarea unor volume finite, cu aparate puţin sensibile. Agregatele nucleare sînt în echilibru dinamic cu dizolvantul care le înconjoară, adică există o continuă formare şi redizolvare a agregatelor. Cînd condiţiile exterioare sînt de aşa natură încît echilibrul este orientat spre formarea de agregate moleculare cu un anumit nucleu critic, există posibilitatea dezvoltării acestor germeni. În majoritatea cazurilor, nucleul critic nu este altceva decît celula elementară a cristalului; de exemplu, nucleul sulfatului de bariu este format din patru ioni sulfat şi patru ioni bariu.

Pentru a se realiza nucleerea este necesar ca soluţia să fie suprasaturată. Probabilitatea formării germenilor de cristalizare creşte foarte repede cu suprasaturarea, a cărei mărimi este măsurată prin gradul de suprasaturare. *Gradul de suprasaturare* se exprimă prin *raportul de suprasaturare* *R.S.* definit ca rădă-

Scanned with OKEN Scanner

cina pătrată a raportului produselor de activitate ale ionilor în stare suprasaturată (*s s*) și în stare saturată (*s*).

$$R \cdot S = \sqrt{\frac{P_{a\,(ss)}}{P_{a\,(s)}}}. \qquad (24)$$

Cînd raportul de suprasaturare este foarte mic se formează puține nuclee, deci soluțiile sînt mai stabile. Cu cît crește raportul de suprasaturare, stabilitatea soluțiilor descrește iar la un raport de suprasaturare critic, rezultă o formare spontană de particule cristaline.

În figura 34 este dată variația raportului de suprasaturare în funcție de timpul de apariție al fazei cristaline.

Dintre factorii care influențează raportul critic de suprasaturare cei mai însemnați sînt: impuritățile, temperatura, solubilitatea precipitatului și *p*H-ul.

Prezența impurităților care acționează ca germeni (mai ales dacă sînt izomorfe cu precipitatul) face ca nucleerea să se efectueze la raporturi de suprasaturare mai mici.

Prin creșterea temperaturii, raportul de suprasaturare scade în general, probabil datorită creșterii vitezei de mișcare a particulelor existente în soluție.

La o solubilitate mai mare a precipitatului, gradul de suprasaturare scade.

Creșterea *p*H-ului conduce la o mărire a gradului de suprasaturare.

Creșterea cristalelor. După ce s-a format nucleul cristalin, acesta crește într-un mod ordonat. Asupra mecanismului de creștere al cristalului au fost propuse mai multe teorii. Cea mai uzuală este cea care susține că la nucleul inițial format se adaugă particule individuale (ioni ,atomi sau molecule) așa cum este ilustrat în figura 35. Cînd o particulă ajunge la suprafața cristalului este adsorbită de acesta, pierde o mică parte de energie, dar îi rămîne totuși o energie liberă care-i permite mișcarea de-a lungul suprafeței cristalului, pînă ce ea este atrasă de alte particule și devine o parte a șirului sau treptei suprafeței cristalului. Creșterea cristalului continuă pînă ce se înlătură suprasaturarea, adică pînă se atinge echilibrul de precipitare.

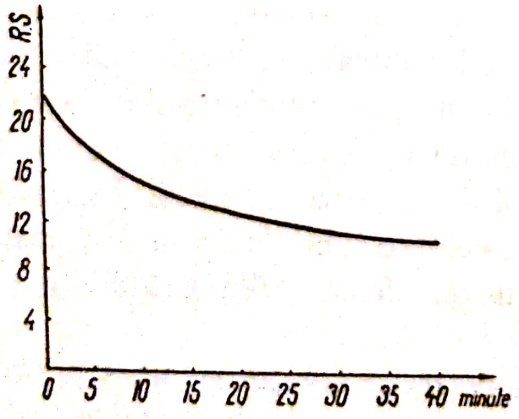


Fig. 34. Variația raportului de suprasaturare în funcție de timpul de apariție a fazei cristaline

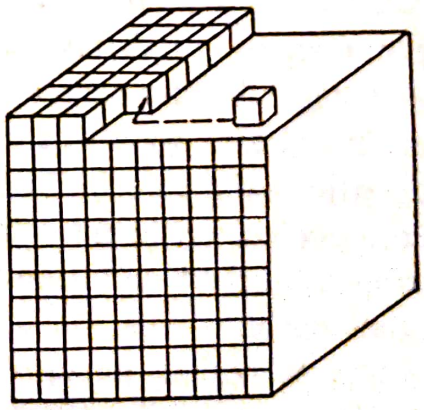


Fig. 35. Creșterea cristalului

În general, cristalele mari cresc pe seama cristalelor mici, deoarece cristalele mici au o solubilitate mai mare și soluția continuă să fie suprasaturată în raport cu cristalele mari și nesaturată față de cristalele mici. Nu întotdeauna lucrurile stau așa, de exemplu, în cazul clorurii de argint diferența de solubilitate a cristalelor mici și celor mari este mică și de aceea cristalele mari nu se dezvoltă. Pornindu-se de la anumite considerente termodinamice s-a ajuns la următoarea relație ce arată solubilitatea cristalelor mici în raport cu solubilitatea la echilibru a cristalelor mari:

$$\ln \frac{S_r}{S_e} = \frac{2\sigma}{r} \cdot \frac{M}{\rho \cdot RT} \qquad (25)$$

în care:

S_r este solubilitatea cristalelor mici cu rază r;
S_e — solubilitatea la echilibru a cristalelor mari;
σ — tensiunea superficială a substanței solide;
M — masa moleculară a substanței precipitate;
ρ — masa specifică;
R — constanta gazelor;
T — temperatura în grade absolute.

Reprezentarea grafică a acestei ecuații este dată în figura 36 din care se vede că S_r are o valoare maximă la o valoare critică a lui r, se apropie de zero, dacă r, se apropie de zero și se apropie de S_∞, cînd r se apropie de infinit.

Numai pentru cristalele a căror rază este mai mare decît raza critică (r_c), solubilitatea este în funcție de mărimea particulei. Particulele cu r mai mic decît r_c tind spre formarea unei stări coloidale.

Mărimea cristalelor este determinată mult de suprasaturarea relativă a soluției față de substanța greu solubilă și variază invers cu ea. *Suprasaturarea relativă* este definită prin raportul:

$$S \cdot R = \frac{Q - S_e}{S_e} \cdot \qquad (26)$$

în care:

Q este concentrația totală a substanței ce se precipită;
S_e — solubilitatea la echilibru a cristalelor mari.

Deci (Q—S_e) arată suprasaturarea inițială. Cînd suprasaturarea relativă este mică, se formează puține nuclee și cristalele continuă să crească, iar cînd suprasaturarea relativă este mare se formează numeroase centre de cristalizare și precipitatele rezultate sînt compuse din multe cristale mici.

Un factor important de care depinde structura unui precipitat este *viteza de formare a cristalelor*, compusă din viteza de asociere și viteza de orientare. *Viteza de asociere* este funcție de gradul de suprasaturare iar *viteza*

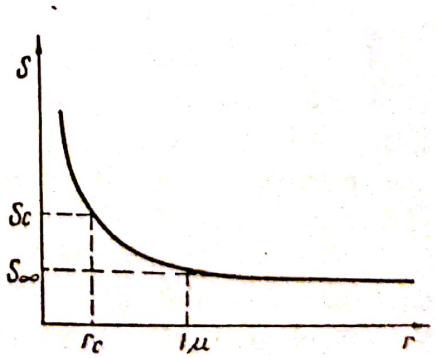


Fig. 36. Variația solubilității cu mărimea particulei

Scanned with OKEN Scanner

de orientare depinde de caracteristicile substanței ce se precipită. De exemplu, compușii puternic polari au o viteză mare de orientare. Dacă diferența dintre viteza de asociere și viteza de orientare este mare, se formează precipitate microcristaline foarte fine care se adună în fulgi coloidali. Cînd viteza de orientare este mare în comparație cu viteza de asociere se formează precipitate cristaline, de granulație mare.

Condițiile de formare ale precipitatelor cristaline. Pentru a se obține precipitate cu grăunte cristalin mare se cere ca precipitarea să fie în așa fel făcută încît suprasaturarea soluției față de compusul precipitat să fie cît mai mică, adică produsul concentrațiilor ionilor care formează precipitatul să nu depășească cu mult produsul de solubilitate. Pentru aceasta, este necesar ca:

— precipitarea să se facă din soluții diluate, cu o soluție diluată de precipitant;

— să se adauge precipitantul foarte încet, în porțiuni mici (mai ales la începutul precipitării);

— să se agite continuu soluția, încît să se împiedice suprasaturarea locală; prin agitare, cristalele vin în contact cu dizolvantul și în felul acesta cristalele mici se pot dizolva mai ușor;

— temperatura de precipitare are de asemenea un rol important; de obicei, creșterea temperaturii grăbește formarea rețelei cristaline și, în felul acesta, se obține o formă mai compactă a precipitatului;

— ordinea de precipitare, precum și timpul de menținere al precipitatului în prezența soluției mame, după formarea lui, au o însemnătate mare. Precipitatele se lasă în reapos cîtva timp (maturare) pentru solvirea cristalelor mici și creșterea celor mari. Maturarea începe din momentul precipitării și continuă după aceasta. Timpul de maturare depinde de natura precipitatului și de celelalte condiții de lucru. Pentru a scurta timpul de maturare, este necesar să se încălzească soluția pentru că în felul acesta se mărește solubilitatea substanței și astfel cristalele mari cresc pe seama celor mici;

— *p*H-ul soluției trebuie astfel reglat încît să asigure precipitatelor o structură de macrocristal. Deoarece se obțin cristale mari într-un mediu de reacție în care substanța care precipită este mai solubilă, uneori este indicată să se adauge la soluție substanțe care favorizează o creștere a solubilității precipitatului; de cele mai multe ori se creează un *p*H acid. Excesul de reactiv adăugat la sfîrșitul precipitării reduce acțiunea mediului acid, prin micșorarea solubilității precipitatului;

— prezența în soluție a electroliților străini influențează structura precipitatului.

Precipitatele formate în aceste condiții, arătate mai sus, sînt nu numai ușor de filtrat, dar sînt și destul de pure, datorită gradului de adsorbție scăzut. Prin dizolvarea cristalelor mici și alipirea particulelor componente la cristalele mari, se realizează o serie de recristalizări însoțite de eliberarea parțială a impurităților adsorbite de precipitat din soluție.

Scanned with OKEN Scanner

Precipitarea lentă din mediu omogen.

Printre obiectivele majore ale metodelor gravimetrice de dozare se numără și separarea ionului care se determină într-o fază solidă pură, precum și reducerea timpului de lucru. Așa după cum s-a arătat, realizarea acestor deziderate presupune obținerea de cristale mari, bine definite. Pentru aceasta, principiul esențial după care trebuie să se ghideze chimistul analist, este acela de a reduce gradul de suprasaturare al soluției. Pentru a se menține un grad de suprasaturare mic se acționează cu diverși factori, așa după cum s-a văzut, dintre care cel mai important este diluția atît a soluției de reactiv cît și a soluției analizate. În acest scop, în general se utilizează practica adăugării în fracțiuni de volum mici și sub agitare a soluției diluate a reactivului precipitant; însă, cea mai bună metodă de efectuare a precipitării lente este aceea a utilizării tehnicii de precipitare în mediu omogen. În această metodă de control cinetic a precipitării, precipitantul nu este adăugat direct ci indirect, prin generare înceată chiar în mediul de reacție. Precipitatul este format printr-un proces lent care elimină astfel efectele nedorite ale unei concentrații mari în reactanți.

În cadrul acestei tehnici se deosebesc două procedee care conduc, de fapt la același rezultat:

— punerea în libertate a precipitantului printr-o reacție cu viteză mică;

— precipitarea din amestec de solvenți.

În primul caz, agentul de precipitare este produs *intern și omogen în mediu*, prin reacții cu viteză mică cum sînt: reacțiile de hidroliză, de oxido-reducere, de sinteză „in situ" sau de decomplexare. Spre deosebire de metodele clasice de precipitare, în acest caz se formează puține nuclee și gradul de suprasaturare este întotdeauna mic; în felul acesta se formează cristale mari, cu o formă geometrică aproape perfectă, care au o suprafață de adsorbție mică ce se vor filtra și spăla ușor.

În multe metode, ca cele folosite la precipitarea hidroxizilor, se creează printr-o reacție lentă o schimbare de *p*H în mediul de precipitare. De exemplu, la încălzirea unei soluții de uree, rezultă prin hidroliză acid carbonic și amoniac:

$$CO(NH_2)_2 + 4H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + 2NH_4OH$$

Acidul carbonic fiind mai nestabil, soluția va avea caracter slab bazic și va servi la precipitarea hidroxizilor ionilor trivalenți și tetravalenți, cît și ca mediu de precipitare al acestor ioni cu anionii: sulfat, succinat, formiat ș.a.

Ureea a fost de asemenea folosită pentru precipitarea oxalatului de calciu, cromatului de bariu și fosfatului de magneziu și amoniu. Alți reactivi, care prin hidroliză conduc la o creștere a *p*H-ului mediului de precipitare sînt: acetamida, oxicianatul de potasiu și hexametilentetramina. Pe de altă parte, pirosulfatul de potasiu, eliberează ioni de hidrogen prin hidroliză, făcînd să scadă *p*H-ul soluției:

$$K_2S_2O_7 + H_2O \rightleftharpoons 2KHSO_4$$

$$2KHSO_4 = 2H^+ + 2K^+ + 2SO_4^{2-}$$

Scanned with OKEN Scanner

Un număr de esteri ai acizilor organici hidrolizează pentru a produce anionii acizilor, care vor precipita lent compusul dorit. De exemplu, diametilsulfatul sau dietilsulfatul dau ioni sulfurici:

$$(C_2H_5)_2SO_4 + 2H_2O \rightleftharpoons C_2H_5OH + H_2SO_4$$
$$H_2SO_4 \rightleftharpoons 2H^+ + SO_4^{2-}$$

În mod analog trimetil- sau trietil-fosfatul generează încet ionii fosforici. Diametil sau dietil-oxalatul produc ioni oxalici.

Acești esteri au fost întrebuințați la precipitarea metalelor alcalino-pământoase, a metalelor din grupa pământurilor rare, a toriului, a plumbului, a zirconiului ș.a.

Hidroliza acidului sulfamic este o sursă de generare lentă a ionilor sulfat:

$$H_2NSO_3H + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + H^+ + SO_4^{2-}$$

Hidroliza ionului tricloracetic a fost utilizată pentru eliberarea ionului carbonat, la separarea elementelor pământurilor rare:

$$CCl_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CHCl_3 + H^+ + CO_3^{2-}.$$

În anumite cazuri, precipitarea din soluții omogene este efectuată prin reacții redox. De exemplu precipitarea iodatului de toriu. Reacția de precipitare se bazează pe reducerea lentă a periodatului la iodat cu etilenglicol, care la rîndul său este obținut în mod lent, prin hidroliza β-hidroxietil acetatului:

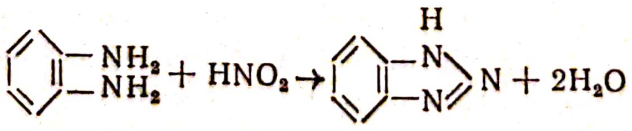
$$CH_3COOCH_2 - CH_2OH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + HOCH_2 - CH_2OH$$
$$JO_4^- + HOCH_2 - CH_2OH \rightleftharpoons JO_3^- + H_2O + 2HCHO.$$

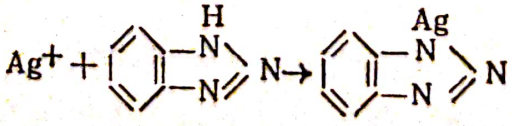
În mod analog poate fi precipitat iodatul de ceriu tetravalent. În exemplele citate, anionul a fost generat intern, în soluție. Sînt și cazuri în care se generează cationul, de exemplu Ce (III) poate fi oxidat cu bromat la Ce (IV) în prezența ionilor iodat, pentru a precipita iodatul ceric.

O utilizare foarte mare au căpătat, în ultimul timp, reacțiile de obținere al reactanților organici prin sinteza lor directă în mediul de reacție.

Sinteza organică are loc printr-un proces ce se desfășoară cu viteză mică. Dacă într-o reacție de precipitare, reactantul organic este obținut chiar în mediul de precipitare printr-o sinteză, el va fi pus în libertate în mod lent, evitînd astfel suprasaturarea soluției.

Exemple de reacții de precipitare care utilizează obținerea reactivului intern în mediul de reacție, printr-o sinteză organică sînt foarte multe în literatură. Dintre acestea, s-au ales cîteva. Astfel, ionii Ag^+ și Cu^+, pot fi precipitați în mod lent, prin generarea gradată a reactivului 1, 2, 3-benzotriazolul, pornind de la 1, 2-fenilendiamină și acid azotos:





Aceasta a fost prima sinteză a unui compus organic în soluție apoasă, utilizată pentru precipitarea în mediu omogen.

Dimetilglioximatul de nichel poate fi precipitat prin sinteza dimetilglioximei, avînd ca reactivi de bază diacetilul și hidroxilamina :

$$\begin{matrix} H_3C-C=O \\ | \\ H_3C-C=O \end{matrix} + 2NH_2OH \rightarrow \begin{matrix} H_3C-C=NOH \\ | \\ H_3C-C=NOH \end{matrix} + 2H_2O$$

Se pot da încă foarte multe exemple ca: sinteza cupferonului din fenilhidroxilamină și azotit alcalin ; sinteza α-nitrozo-β-naftolului prin acțiunea acidului azotos asupra 2-naftolului ; sinteza salicilaldoximei din reacția dintre salicilaldehidă și hidroxilamină ; sinteza furfuraldoximei din furfural și hidroxilamină ș.a.

De asemenea, se pot prepara reactivii chiar în mediu de reacție prin decomplexare. Distrugerea lentă a complexului se face de obicei prin scăderea *p*H-ului soluției, punîndu-se în libertate ioni H^+ dintr-o reacție înceată. De exemplu, precipitarea clorurii de argint din complexul cu amoniac, prin hidroliza unui acetat organic (β-hidroxietil acetat) se eliberează acid acetic care descompune complexul :

$$2CH_3COOH + [Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftharpoons 2\,CH_3COO^- + 2NH_4^+ + Ag^+$$

Ionii de argint puși în libertate precipită cu ionii de clor ce au fost adăugați în soluție sub forma unei cloruri alcaline.

Ionii de bariu pot fi precipitați în mediu intern, ca sulfat de bariu, prin decomplexarea compusului format cu *EDTA*. Prin hidroliza pirosulfatului de potasiu se creează mediul acid care distruge complexul și în felul acesta se eliberează lent ionii de bariu ce vor fi precipitați ca sulfat. Decomplexarea etilendiaminotetracetatului de bariu, se poate face și prin adăugarea la soluție a unor cationi care formează cu EDTA complecși mai stabili, de ex. ioni de magneziu.

În tabelul XIII sînt date numeroase metode care utilizează acest principiu.

Cel de al doilea procedeu de generare internă a reactivului este *precipitarea din amestec de solvenți.* Această tehnică utilizează o reglare gradată a *p*H-ului pentru a micșora solubilitatea compusului. Principiul general al acestui procedeu include folosirea unui reactiv organic (precipitant) care este adăugat la un amestec format din soluția ce conține ionul care se precipită și un solvent organic miscibil cu apa. Apoi, după adăugarea unui tampon corespunzător *p*H-ului de precipitare, solventul organic se îndepărtează lent printr-o volatilizare înceată și precipită compusul dorit la un *p*H preselectat.

Această metodă a fost utilizată cu succes la precipitarea 8-hidroxichinolaților de aluminiu, nichel, cobalt, cupru, magneziu, zinc din amestecuri apă-alcool sau apă-acetonă plus tamponul respectiv, obținîndu-se precipitate cristaline, ușor filtrabile și spălabile.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul XIII

Metode de precipitare din soluție omogenă

Forma precipitată	Reactiv	Element reprecipitat
Hidroxid	Ureea	Al, Ga, Th, Fe(III), Sn, Zr
	Acetamida	Ti
	Hexametilentetramina	Th
Fosfat	Trietilfosfat	Zr, Hf
	Trimetilfosfat	Zr
	Acid metafosforic	Zr
	Uree și trietilfosfat	Mg
Oxalat	Dimetiloxalat	Th, Ca, Am, Ac, elemente rare
	Dietiloxalat	Mg, Zn, Ca
	Uree și oxalat	Mg
Sulfat	Dimetilsulfat	Ba, Ca, Sr, Pb
	Acid sulfamic	Ba, Pb, Ra
	Sulfat de metil	Ba
	Persulfat de amoniu	Ba
Sulfură	Thioacetamida	Pb, Sb, Bi, Mo, Cu, As, Cd, Sn, Hg, Mn
Iodat	Iod și clorat	Th, Zr
	Periodat și etilendiacetat (sau β-hidroxietil acetat)	Th, Fe(III)
Carbonat	Tricloracetat	Elemente rare, Ba, Ra
Cromat	Ureea și bicromat	Ba, Ra
	Cianat de potasiu și bicromat	Ba, Ra
	Cr(III) și bromat	Pb
Clorură	Complexul amoniacal al Ag^+ și β-hidroxietilacetat	Ag
Arseniat	Arseniat și nitrat	Zr
Tetracloroftalat	Acid tetracloroftalic	Th
Fluorură	Acid fluoboric	La

Precipitarea rapidă. Pentru controlul producției, laboratoarele uzinale trebuie să efectueze un număr mare de analize într-un timp scurt. De aceea, în ultima vreme, alături de alte metode rapide de analiză, metoda gravimetrică a suferit unele modificări, fără ca să piardă prea mult din calitatea ei de a fi o metodă exactă.

Scanned with OKEN Scanner

Într-o precipitare rapidă se aleg condiţiile în aşa fel încît cristalele precipitatului care se formează să se depună rapid, să aibă o suprafaţă mică de adsorbţie, să se filtreze şi să se spele uşor. Deosebirea faţă de precipitarea obişnuită constă în faptul că ea se face din soluţii fierbinţi şi sub o agitare puternică, ce permite apoi o filtrare imediată şi rapidă.

De asemenea, în industrie se foloseşte metoda *volumosedimetrică* ce constă în măsurarea volumului de precipitat sau înălţimea coloanei de precipitat depuse la centrifugare în eprubete speciale gradate, în loc de măsurarea masei.

4.4.3.2. Precipitate coloidale

În analiza gravimetrică, alături de precipitatele cristaline se folosesc într-o mai mică măsură şi precipitatele coloidale. Aceste precipitate diferă de cele cristaline atît în ceea ce priveşte structura lor cît şi aspectul exterior.

O soluţie coloidală este definită ca o dispersie într-un mediu (dispersant) a particulelor coloidale, care au dimensiuni cuprinse între 1 milimicron (mμ) pînă la cîteva zecimi de microni (μ). Soluţiile coloidale trec prin hîrtia de filtru obişnuită, (se separă însă la ultrafiltrare) floculează (coagulează), au o capacitate de adsorbţie mare, au o comportare specială la trecerea luminii. Particulele coloidale care au o atracţie mică sau de loc faţă de apă, formează coloizi hidrofobi sau soli. Acestea sînt uşor floculate prin adăugarea unui electrolit convenabil ales şi precipitatele coloidale rezultate se filtrează uşor (ex. sulfura de arsen, clorura de argint). Particulele coloidale care au o afinitate mare pentru apă formează coloizi hidrofili sau geluri. Acestea coagulează greu, necesitînd cantităţi foarte mari de electroliţi iar precipitatul se prezintă ca o gelatină, greu de filtrat (diverse substanţe organice, acid silicic, hidroxid de aluminiu, hidroxid de staniu ş.a.). Unele dintre gelurile anorganice sînt atît de higroscopice, încît este dificil să se îndepărteze toată apa din ele, chiar la calcinare.

Stabilitatea soluţiilor şi a suspensiilor coloidale este guvernată de două forţe, una de atracţie între particulele coloidale (van der Waals) şi una de repulsie (dublu strat electric). Forţa electrică de repulsie este un rezultat al capacităţii adsorbtive al particulelor coloidale pentru ionii lor proprii.

La precipitarea clorurii de argint în prezenţa unui exces mic de azotat de argint, sînt adsorbiţi ionii de argint de către particulele coloidale care devin astfel încărcate pozitiv. În jurul particulei încărcate sînt depuşi ioni de semn contrar formînd al doilea strat electric (stratul de contra ioni). Toate particulele coloidale ale unei substanţe au aceeaşi sarcină şi din această cauză ele se resping şi cînd această forţă electrică de respingere depăşeşte forţa van der Waals de atracţie dintre particule, rezultă o soluţie coloidală stabilă. Pentru determinări gravimetrice este necesar să se separe particulele coloidale sub formă de precipitat. Coagularea are loc atunci cînd se adaugă un exces de electrolit pentru a se distruge stratul dublu electric. Cantitatea de electrolit necesară pentru flocularea unui coloid este dependentă de valenţa ionilor săi, descrescînd cu creşterea sarcinii. Astfel, pentru coagularea clorurii de argint se adaugă înainte de precipitare acid azotic, care furnizează

Scanned with OKEN Scanner

ioni $NO_3^- + H^+$. Particulele încărcate pozitiv adsorb pe suprafața lor ioni încărcați negativ de NO_3^- și astfel, prin neutralizarea sarcinii, particulele nu se mai resping formînd precipitatul care se depune. Datorită stabilității mari a coloizilor hidrofili, o simplă adăugare de electrolit nu duce la coagularea unor astfel de soluții pentru că, pe lîngă distrugerea sarcinii este necesar să se îndepărteze și apa. În aceste cazuri, soluțiile coloidale sînt supuse unor operații energice ca: insolubilizări prin acidulare cu acid clorhidric și evaporări pînă la uscare. În multe cazuri coagularea este favorizată de creșterea temperaturii soluției, prin creșterea desorbției ionilor ce conferă sarcinile particulelor. Coagularea se poate realiza și cu un coloid de semn contrar, de exemplu acidul silicic (cu sarcină negativă) precipită prin adăugare de gelatină (cu sarcină pozitivă).

Precipitarea substanțelor coloidale trebuie să se facă la cald și în prezența unui electrolit, pentru a se favoriza coagularea. Se folosesc în acest scop, ca electroliți sărurile de amoniu sau acizii volatili, deoarece se pot îndepărta cu ușurință prin volatilizare, la calcinarea precipitatului.

Peptizarea este fenomenul invers coagulării, adică transformarea gelului (precipitatului) în soluție coloidală, prin încărcarea cu sarcină a particulelor. Acest fenomen are loc la spălarea precipitatului cu apă. În felul acesta se îndepărtează ionii adsorbiți de semn contrar care au neutralizat sarcina particulei coloidale.

Marele dezavantaj al precipitatelor coloidale constă în suprafața mare de adsorbție. Proprietățile precipitatelor coloidale, în special densitatea și mărimea suprafeței particulelor depind de concentrația soluției din care se face precipitarea. S-a găsit experimental că, atunci cînd precipitate ca: hidroxidul de aluminiu, hidroxidul feric sînt obținute din soluții diluate, sînt voluminoase și adsorb puternic impuritățile invers, cînd sînt formate din soluții concentrate au suprafața de adsorbție mult mai mică, sînt mai dense și mai ușor de spălat

Spre deosebire de precipitatele cristaline, precipitatele coloidale nu sînt lăsate să stea după precipitare în contact cu soluția mamă, ci sînt filtrate și spălate imediat.

Probleme

1. Să se determine concentrația în ioni-gram/*l* și în g/*l* a ionilor de K^+ și SO_4^{2-} într-o soluție 0,1 *n* de sulfat de potasiu, considerînd o disociere totală.

R=0,1 ; 0,05 ioni-gram/*l* ; 3,9 g/*l* ; 4,8 g/*l*.

2. Să se determine concentrația molară a unei soluții de acid clorhidric în care concentrația efectivă a ionilor H^+ este 0,36 ioni-gram/*l*, iar procentul de ionizare este de 90%.

R=0,4 ioni-gram/*l*.

Scanned with OKEN Scanner

3. Să se determine gradul de disociere procentual al acidului formic într-o soluție 0,2 *n*, dacă are constanta de disociere $1{,}8.10^{-4}$.

R=3%.

4. Gradul de disociere al acidului carbonic în prima treaptă de disociere, pentru o soluție 0,5 *m*, este 0,09%. Să se calculeze constanta de disociere pentru această treaptă.

$R=4{,}05\cdot10^{-7}$.

5. Să se calculeze concentrația ionilor CH_3COO^-, în ioni-gram/*l*, dintr-o soluție care conține 5 moli acid acetic și 0,1 moli HCl la 1 litru, considerînd disocierea ultimului acid completă. Constanta de disociere a acidului acetic se ia $1{,}8.10^{-5}$.

$R= 9\cdot10^{-4}$ ioni-gram/*l*.

6. Solubilitatea carbonatului de calciu la 25 °C este $1{,}3\cdot10^{-5}$ g la 100 cm³. Să se calculeze produsul de solubilitate.

$R= 1{,}69\cdot10^{-8}$.

7. Concentrația ionilor F^- într-o soluție saturată la 25 °C de fluorură de calciu este $4{,}30.10^{-4}$ g/*l*. Să se calculeze produsul de solubilitate al CaF_2.

$R= 4\cdot10^{-11}$.

8. Produsul de solubilitate al bromurii de argint este 4.10^{-13}. Cîte grame de argint sînt în 100 cm³ de soluție saturată?

$R= 6{,}89\cdot10^{-6}$g.

9. Produsul de solubilitate al fosfatului de argint este $1{,}3\cdot10^{-20}$. Se întreabă dacă se formează precipitat la amestecarea unui litru soluție $6\cdot10^{-4}$ *n* de fosfat de sodiu cu 1 litru soluție $6\cdot10^{-4}$ *n* azotat de argint?

R= Se formează.

10. Produsul de solubilitate al clorurii de plumb este $1\cdot10^{-4}$. Se formează precipitat de $PbCl_2$, dacă la 500 cm³ soluție $1\cdot10^{-2}n$ de azotat de plumb se adaugă 0,585 g clorură de sodiu? Se neglijează variația de volum.

R= Nu se formează.

Scanned with OKEN Scanner

11. Să se determine concentrația ionilor Ba^{2+} într-o soluție saturată de sulfat de bariu care în afară de $BaSO_4$ mai conține și un exces de acid sulfuric, încît concentrația în acid sulfuric să fie $3 \cdot 10^{-3}$ moli/l, fără să se țină seama de tăria ionică a soluției și atunci cînd se ia în considerare efectul de sare. Produsul de solubilitate este $1 \cdot 10^{-10}$.

R= $3{,}33 \cdot 10^{-8}$; $8 \cdot 10^{-8}$.

12. Să se calculeze concentrația în ioni hidroxil necesară pentru ca să precipite hidroxidul de aluminiu într-o soluție 0,1 m de $AlCl_3$, precum și pH-ul minim de precipitare al hidroxidului de aluminiu. Produsul de solubilitate al hidroxidului de aluminiu este: $5 \cdot 10^{-33}$.

R= $3{,}7 \cdot 10^{-11}$; $p\text{H} \geqslant 4{,}3$.

13. Ce cantitate de fosfat de magneziu și amoniu ($P_s = 2{,}5 \cdot 10^{-13}$) se dizolvă în 100 cm³ soluție clorură de magneziu 0,1 n ?

R= $5{,}46 \cdot 10^{-5}$ g.

14. Să se calculeze solubilitatea oxalatului de calciu în g/100 cm³ la pH=3.

$$P_s = 2{,}6 \cdot 10^{-9};\ k_1 = 5{,}9 \cdot 10^{-2};\ k_2 = 6{,}4 \cdot 10^{-5}$$

R=0,0004 g/100 cm³.

15. Cîți cm³ soluție de clorură de sodiu 0,1 n trebuie să se adauge la 1 litru soluție saturată de clorură de argint pentru ca solubilitatea AgCl să fie 0,1 mg/l ?

$$P_s\,(\text{AgCl}) = 1 \cdot 10^{-10}$$

R= 1,5 cm³.

16. La 100 cm³ soluție clorură de stronțiu $1 \cdot 10^{-2}\,m$ se adaugă 10 cm³ soluție acid sulfuric $1 \cdot 10^{-2}\,n$. Se formează precipitat ?

$$P_{s\,(SrSO_4)} = 3{,}6 \cdot 10^{-7}.$$

R = Nu se formează

17. Care trebuie să fie pH-ul unei soluții ce conține ioni Cd^{2+} și Zn^{2+}, încît cu H_2S să precipite cadmiul fără să precipite zincul ?

$$P_{s\,(CdS)} = 1{,}2 \cdot 10^{-28};\quad P_{s\,(ZnS)} = 7{,}4 \cdot 10^{-27};\quad k_{1\,(H_2S)} = 1 \cdot 10^{-7};$$
$$k_{2\,(H_2S)} = 1 \cdot 10^{-15}.$$

R=pH~2,5.

Scanned with OKEN Scanner

18. La o soluție care conține ioni Pb^{2+} și ioni Ba^{2+} s-a adăugat picătură cu picătură o soluție diluată de acid sulfuric. Concentrația ionilor Pb^{2+} este 0,1 ioni-gram/*l*. Să se spună:

1) la ce concentrație minimă a ionilor Ba^{2+} va începe precipitarea sulfatului de plumb?

2) Cîte grame ioni de bariu se vor găsi în 100 cm^3 soluție?

$$P_{s\,(PbSO_4)} = 2 \cdot 10^{-8}; \quad P_{s\,(BaSO_4)} = 1 \cdot 10^{-10}.$$

R= $5 \cdot 10^{-4}$ ioni-gram/*l*;
$6{,}87 \cdot 10^{-3}$ g/100 cm^3.

19. Să se calculeze concentrația ionilor Ag^+ și Cl^- într-o soluție 1 *n* de $K[AgCl_2] \cdot K_{inst\,[AgCl_2]^-} = 2{,}3.10^{-6}$

R = $[Ag^+] = 0{,}83 \cdot 10^{-2}$; $[Cl^-] = 1{,}66 \cdot 10^{-2}$.

20. În 1.000 cm^3 soluție 10^{-1} *m* de $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ Se introduce hidrogen sulfurat încît concentrația în S^{2-} să fie 10^{-5} ioni-gram/*l*. Se formează precipitat?

$$K_{inst\,[Cu(NH_3)_4]^{2+}} = 2{,}1 \cdot 10^{-13}; \quad P_{s\,(CuS)} = 3{,}2 \cdot 10^{-38}$$

R= se formează.

4.5. Impurificarea precipitatelor

Precipitatele separate dintr-o soluție pot fi impurificate, într-o măsură mai mare sau mai mică, cu diferite substanțe care pot fi reactivul de precipitare sau alți ioni străini aflați în soluție.

Cauzele impurificării precipitatelor, în timpul formării lor, sînt diferite iar impurificarea are loc prin fenomenul de coprecipitare. *Coprecipitarea* se definește ca fiind contaminarea precipitatului cu substanțe care în mod normal sînt solubile în condițiile în care se face precipitarea. De exemplu, la precipitarea ionului Ba^{2+} ca sulfat de bariu, dacă în soluție se află și ioni Fe^{3+}, aceștia sînt antrenați în precipitat, cu toate că în mod normal ar trebui să nu precipite, deoarece sulfatul feric este solubil în apă. La fel, ionii Ba^{2+} precipitați în prezența permanganatului de potasiu cu acid sulfuric antrenează în precipitatul de sulfat de bariu și permanganat, precipitatul fiind colorat în roz.

Tot o coprecipitare trebuie să fie considerată și precipitarea urmelor unor ioni, care într-adevăr pot forma cu reactivul un precipitat greu solubil, dar sînt sub limita de concentrație necesară pentru atingerea produsului de solubilitate. Așa este cazul coprecipitării sulfatului de radiu împreună cu sulfatul de bariu. Cu toate că sulfatul de radiu are o solubilitate foarte mică, dar găsin-

Scanned with OKEN Scanner

du-se într-o concentrație extrem de redusă nu ar precipita dacă n-ar exista ionii de bariu în prezență.

În analiza gravimetrică, coprecipitarea este una dintre cele mai importante surse de erori, de aceea trebuie găsite condițiile pentru înlăturarea ei. Uneori însă coprecipitarea poate să aibă un rol pozitiv, important, în analiză. De multe ori, în practică se întîmplă ca, concentrația unui anumit ion să fie atît de mică încît să nu poată fi separat.

În asemenea cazuri se realizează coprecipitarea acestui microcomponent folosind un colector adecvat; de exemplu, concentrarea rapidă și simplă a ionilor de Pb^{2+} din apă, folosind drept colector precipitatul de carbonat de calciu. Coprecipitarea microcomponentelor cu colectori este foarte frecvent folosită în chimia analitică a elementelor rare și a substanțelor radioactive.

Coprecipitarea se mai poate întrebuința și pentru alte scopuri; de exemplu, pentru a mări sensibilitatea și specificitatea reacțiilor; la înlăturarea substanțelor care interferă și altele.

Cercetările experimentale au arătat că există diferite tipuri de coprecipitări, care nu diferă prea mult între ele. Din punctul de vedere al chimiei analitice, coprecipitarea poate fi de două feluri: coprecipitare prin adsorbție la suprafața precipitatului și ocluziune, care de fapt este o adsorbție internă. Această clasificare are la bază localizarea componentului coprecipitat pe suprafața sau în interiorul precipitatului.

4.5.1. Adsorbția de suprafață

Termenul de adsorbție este folosit pentru a arăta variațiile în concentrație ale substanțelor la interfața dintre două faze; de exemplu, o fază solidă și soluție, o fază solidă și un gaz ș.a. Substanța dizolvată sau gazul se concentrează de obicei la suprafața solidului, denumit adsorbant.

Fenomenul de adsorbție se explică prin reactivitatea suprafeței solidului. Particolele (ioni sau molecule) de la suprafața precipitatului nu se află în aceleași condiții ca particolele din interiorul lui; ele prezintă capacitatea de a atrage alți ioni cu sarcini opuse din soluție, deoarece nu sînt complet legate de restul moleculelor. Există astfel, la suprafața solidului un cîmp de forțe ce poate acționa asupra particolelor din soluție.

Adsorbția este un proces reversibil, fiind întovărășit de procesul invers de desorbție, adică de trecere a ionilor sau moleculelor adsorbite de pe suprafața adsorbantului în soluție. Existența simultană a acestor două procese opuse conduce, ca în totdeauna, la o stare de echilibru dinamic; în cazul de față numit echilibru de sorbție. Poziția echilibrului depinde de numeroși factori ca: suprafața adsorbantului, concentrația substanțelor adsorbite, temperatura, natura ionilor sau moleculelor adsorbite, condițiile de precipitare ș.a.

Aria adsorbantului. Cantitatea de substanță adsorbită de către un adsorbant este proporțională cu suprafața totală a adsorbantului. Adsorbția impurităților este mare cînd se lucrează cu precipitate cu suprafață mare de adsorbție,

Scanned with OKEN Scanner

cum sînt de exemplu, precipitatele coloidale deoarece aceste precipitate sînt formate prin aglomerarea unui număr mare de particule mici. În cazul precipitatelor cristaline cu granule mari se reduce coprecipitarea prin adsorbție la suprafață.

Efectul concentrației. Adsorbția diferitelor substanțe sau ioni crește cu creșterea concentrației acestora în soluție. Dependența adsorbției de concentrația particulelor adsorbite este dată în figura 37.

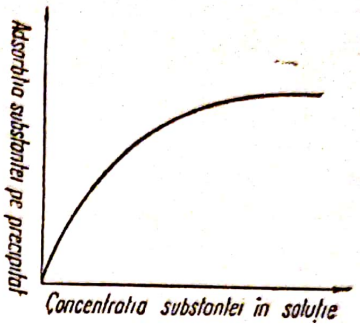


Fig. 37. Dependența adsorbției de concentrația particulelor adsorbite

Curba din această figură s-a trasat pe baza regulii de adsorbție a lui F r e u d l i c h:

$$a = kC^b \qquad (1)$$

în care:

a — este gradul de adsorbție;
C — concentrația;
k și b — constante.

Influența temperaturii. Deoarece adsorbția este un proces exoterm va fi favorizată de scăderea temperaturii; creșterea temperaturii favorizează desorbția și astfel, la o temperatură mai ridicată cantitatea de substanță adsorbită descrește.

Influența naturii ionilor adsorbiți. Adsorbția se caracterizează printr-un grad mare de selectivitate. Un anumit adsorbant adsoarbe anumiți ioni sau molecule. Se cunoaște următoarea regulă: adsorbanții cu rețele ionice adsorb, de preferință, ioni care formează compuși greu solubili (stabili) cu ionii de semn contrar din rețea, în special ioni comuni cu cei din precipitat. De exemplu, precipitatul de sulfat de bariu adsoarbe ionii de Ba^{2+} sau de SO_4^{2-} care se găsesc în exces în soluție. Dintre ionii străini se adsorb aceia care formează compuși cu solubilitate mai mică. Dacă se ia ca exemplu tot sulfatul de bariu precipitat și se presupune că în soluție există ioni NO_3^- și ioni Cl^-, vor fi preferați ionii NO_3^- deoarece azotatul de bariu are o solubilitate mai mică decît clorura de bariu. La fel, iodura de argint adsoarbe, de preferință, ionii Ag^+ și J^-.

Prin adsorbția de către precipitat a unor ioni din soluție, particulele de la suprafața precipitatului capătă sarcină și vor ține în apropiere de suprafața acestui precipitat ioni de semn contrar, formînd stratul de contra ioni. De exemplu, iodura de argint în contact cu un exces de azotat de argint, datorită adsorbției vor apare două straturi electrice. Primul strat va fi format de către ionii de Ag^+ iar al doilea strat electric din ionii NO_3^-; precipitatul de iodură de argint este contaminat cu azotatul de argint adsorbit. Dacă din contră, precipitatul de iodură de argint este în contact cu soluția de iodură de potasiu, particulele se încarcă negativ prin adsorbția ionilor J^- și rețin cationii K^+ ca ioni contrari. Există deci două tipuri de adsorbție: *primară* și *secundară*. În adsorbția primară, precipitatul adsoarbe ionii care pot să se înlocuiască izomorf, iar în adsorbția

secundară se adsorb ionii de semn opus, care rămîn în soluție și formează stratul difuz din apropierea suprafeței precipitatului. Adsorbția secundară crește repede cu creșterea sarcinii ionilor adsorbiți și cu scăderea solubilității compusului de adsorbție format.

Influența condițiilor de precipitare. Adsorbția este mult afectată de condițiile experimentale. O însemnătate mare o prezintă concentrația soluțiilor care reacționează. Precipitatele coloidale, spre deosebire de cele cristaline, trebuie obținute din soluții concentrate, deoarece se formează precipitate mai dense iar precipitatele cristaline din soluții diluate pentru că în felul acesta se formează cristale mari.

Maturarea precipitatelor cristaline conduce la creșterea granulelor, contribuind tot odată și la îndepărtarea parțială a impurităților.

Alți factori care pot contribui la modificarea gradului de adsorbție a unei impurități de către suprafața precipitatului sînt: disocierea ionică, caracterul dipolar, gradul de deformabilitate al moleculelor substanței adsorbite. Moleculele de apă sînt atrase puternic, uneori, de ionii de la suprafața precipitatelor datorită caracterului lor dipolar.

Impuritățile adsorbite la suprafața precipitatelor sînt îndepărtate în cea mai mare parte prin spălare, deoarece astfel particulele adsorbite sînt înlocuite treptat cu apă sau cu alte substanțe din apa de spălare.

4.5.2. Ocluziunea

Ocluziunea diferă de adsorbția la suprafață prin aceea că impuritățile coprecipitate se găsesc în interiorul precipitatului. Ocluzia apare datorită unor cauze diferite. Există trei moduri de ocluzie: prin adsorbție internă, prin formare de cristale mixte și prin formare de compuși chimici.

4.5.2.1. Ocluzie prin adsorbție internă

În analiza chimică, precipitatul nu există ca atare, ci el se formează prin adăugare de precipitant. Apar prima dată nuclee cristaline foarte mici; acestea se măresc treptat și suprafața lor este în continuu reînoită prin depozitare de noi straturi de substanță. Prin această reînoire, suprafața cristalului adsoarbe diferite impurități din soluție. Cristalul crescînd, aceste impurități sînt deplasate de către ionii care alcătuiesc rețeaua cristalină a precipitatului. Înlocuirea nu se face însă total. În funcție de condițiile de precipitare, o parte din impuritățile prezente inițial pe suprafața particulelor rămîn incluse în interiorul precipitatului.

Acest tip de coprecipitare nu este limitat la impurități solide; uneori poate fi prins dizolvantul în interiorul cristalelor care cresc, dînd incluziunile lichide. Cristalele care conțin incluziuni lichide, la încălzire decrepită, datorită faptului că presiunea internă devine foarte mare.

Adsorbția internă se supune acelorași legi ca și adsorbția de suprafață. Influența concentrației impurității adsorbite este reprezentată printr-o curbă similară cu cea pentru adsorbția de suprafață. Ca și în adsorbția de suprafață, solubilitatea și gradul de disociere al compușilor formați au o influență puternică

Scanned with OKEN Scanner

asupra acestui tip de ocluzie. În adsorbția internă este foarte însemnată succesiunea adăugării reactivului. Dacă se precipită, de exemplu, sulfat de bariu prin adăugare picătură cu picătură dintr-o soluție de acid sulfuric la soluția de clorură de bariu, cristalele formate într-un mediu ce conține în exces ioni de Ba^{2+} vor adsorbi acești ioni și vor deveni încărcate pozitiv, iar ionii de Cl^- vor fi reținuți ca strat de contraioni. La adăugarea de noi porțiuni de precipitant, ionii Cl^- sînt deplasați de către ionii SO_4^{2-} care sînt comuni cu ionii precipitatului. Totuși, cînd această deplasare este incompletă, precipitatul oclude și o oarecare cantitate de ioni Cl^-.

Situația este diferită dacă ordinea de precipitare este inversă, adică la soluția care conține ionii SO_4^{2-} se adaugă picătură cu picătură o soluție de clorură de bariu. În acest caz, cristalele de sulfat de bariu se formează într-un mediu de ionii SO_4^{2-} în exces și de aceea vor adsorbi anionii SO_4^{2-} devenind încărcate negativ iar ionii de H^+ sînt atrași în sfera de contraioni. Precipitatul, de data aceasta, cuprinde ca impuritate acidul sulfuric sau un sulfat de obicei alcalin, care sînt îndepărtați mult mai ușor prin creșterea cristalelor. În primul caz, se obține un precipitat de sulfat de bariu ce reține 1,6% cloruri, iar în al doilea caz, precipitatul conține numai 0,13% cloruri.

Ocluziunea prin adsorbție internă este redusă mult prin folosirea tehnicii de precipitare din mediu omogen.

4.5.2.2. **Formarea cristalelor mixte (coprecipitare izomorfă).**

Studiile fenomenelor de coprecipitare au arătat că izomorfismul unui precipitat cu impuritățile prezintă o importanță deosebită în coprecipitare. Așa cum se știe, substanțele sînt *izomorfe* cînd pot cristaliza cu formare de rețele cristaline asemănătoare, obținîndu-se așa-numitele *cristale mixte*. Doi compuși solizi coprecipitați formează soluții solide. Dacă miscibilitatea unuia în celălalt este mare, atunci se formează cristale mixte adevărate. Compușii solizi de tipuri cristalografice diferite pot de asemenea să formeze soluții solide, dar cu o miscibilitate redusă; acești compuși formează ceea ce se numesc *cristale mixte anormale.*

Exemple tipice de substanțe izomorfe ce conduc la formarea de cristale mixte adevărate sînt alaunii. Dacă se amestecă soluții concentrate de alaun de potasiu -$KAI(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ incolor, cu alaun de crom, $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ violet, prin evaporarea soluției se vor obține cristale ce vor conține atît alaun de potasiu cît și alaun de crom.

Două substanțe sînt izomorfe atunci cînd ionii lor au același număr de coordinație și raze apropiate, putîndu-se înlocui unul pe altul în rețeaua cristalină, fără să se distrugă stabilitatea acesteia. De exemplu, raza ionului Ra^{2+} (1,52Å) este apropiată de raza ionului Ba^{2+} (1,43 Å) și sulfatul de radiu este izomorf cu sulfatul de bariu. Prin urmare, cînd se precipită sulfatul de bariu dintr-o

soluție ce conține urme de ioni de radiu, ultimii vor fi înglobați în cristalele precipitatului format. Cu alte cuvinte, sulfatul de radiu este coprecipitat izomorf cu sulfatul de bariu.

Ionul de Ca^{2+} are o rază mult mai mică (1,06 Å) decît raza ionului Ra^{2+}, de aceea acești doi ioni nu pot să se înlocuiască în procesul de cristalizare.

Cantitatea de impurități coprecipitate, ca rezultat al formării cristalelor mixte, depinde de condițiile de precipitare și de natura chimică a ionilor coprecipitați. Un rol important în coprecipitarea izomorfă îl joacă concentrațiile relative ale impurităților și ale ionilor ce se precipită. La început, distribuția impurităților înăuntrul cristalelor poate fi pe deplin întîmplătoare, însă, prin maturarea precipitatului au loc transformări structurale și se restabilesc aranjamente mai ordonate a impurităților în interiorul cristalelor. Dacă se continuă asimilarea pînă la stabilirea echilibrului între precipitat și soluție, cristalele devin omogene față de impurități. În condiții de echilibru, distribuția unei impurități între precipitat și soluție este exprimată prin legea de distribuție omogenă reprezentată prin ecuația:

$$\frac{x}{y} = D\frac{a-x}{b-y}. \qquad (2)$$

în care:

x și y sînt cantitățile de impuritate și respectiv de substanță din precipitat iar;

a și b — concentrațiile lor inițiale din soluție;

D — constantă, cunoscută sub numele de coeficient de distribuție omogenă.

De exemplu, cînd se precipită cromatul de bariu în prezența ionilor de radiu, ce se găsesc în concentrație foarte mică, precipitatul va conține ioni de radiu, cu toate că produsul de solubilitate al cromatului de radiu nu a fost depășit. După maturarea precipitatului se stabilește echilibrul:

$$\underset{\text{(solid)}}{Ba^{2+}} + \underset{\text{(soluție)}}{Ra^{2+}} \rightleftharpoons \underset{\text{(soluție)}}{Ba^{2+}} + \underset{\text{(solid)}}{Ra^{2+}}$$

și cristalele vor fi omogene față de ionii de radiu, iar distribuția ionilor de radiu între precipitat și soluție este exprimată după cum urmează:

$$D = \frac{Ra^{2+}\text{ (solid)}}{Ba^{2+}\text{ (solid)}} \Big/ \frac{Ra^{2+}\text{ (soluție)} - Ra^{2+}\text{ (solid)}}{Ba^{2+}\text{ (soluție)} - Ba^{2+}\text{ (solid)}}.$$

În exemplul ales de coprecipitare izomorfă, impuritatea coprecipitată (Ra^{2+}) este distribuită uniform în cristalele mixte formate.

În mod frecvent, în practica gravimetrică nu se obține o distribuție uniformă, deoarece precipitatele în general au o solubilitate foarte mică și recristalizarea sau alte procedee necesare pentru stabilirea echilibrului sînt extrem de lente.

Scanned with OKEN Scanner

Impurităţile coprecipitate sînt captate ca suprafeţe succesive pe cristal. În cazul în care cristalele cresc în mod lent şi ordonat, ca cele ce se obţin printr-o tehnică de precipitare din mediu omogen, fiecare suprafaţă de cristal formată este în echilibru cu soluţia existentă în acel moment. Ca rezultat, concentraţia unei impurităţi în jurul precipitatului variază în mod continuu din centru spre periferia cristalelor ; stratele inferioare ale cristalelor conţin mai mult din impuritate decît stratele exterioare, depuse mai tîrziu dintr-o soluţie mai săracă în impurităţi.

Relaţia cantitativă care exprimă distribuţia impurităţilor în acest caz este următoarea :

$$\lg \frac{I_o}{I_f} = \lambda \cdot \lg \frac{P_o}{P_f} \qquad (3)$$

în care :

I_o şi I_f reprezintă cantitatea iniţială şi finală de impuritate din soluţie ;

P_o şi P_f — au o reprezentare corespunzătoare pentru substanţa primară ;

λ — coeficientul de distribuţie logaritmică.

Ecuaţia (3) caracterizează legea de distribuţie logaritmică. Distribuţia logaritmică poate fi de asemenea ilustrată prin coprecipitatea radiului cu cromatul de bariu, dar în acest caz, cromatul de bariu este precipitat din soluţie omogenă şi filtrat imediat. În tabelul XIV se dă procentajul de radiu care coprecipită cu ionii de bariu pentru diferite procentaje de bariu.

Tabelul XIV

Coprecipitarea radiului pe cromat de bariu din soluţia omogenă

% Ioni Ba^{2+} precipitaţi	% Ioni Ra^{2+} coprecipitaţi	Coeficienţi de distribuţie	
		D	λ
6,0	29,7	6,6	5,7
11,7	50,6	7,7	5,8
22,1	75,7	11,0	5,7
33,4	89,8	17,6	5,6
43,7	95,1	25,0	5,3
54,5	98,7	63,4	5,5
64,5	99,5	109,5	5,1

Coeficienţii de distribuţie D şi λ au fost calculaţi din datele prezentate în tabel (Ba% şi Ra%) cu ajutorul ecuaţiilor (2) şi (3). Deoarece, aşa cum se vede din tabel, λ rămîne constant în timp ce D variază, înseamnă că a avut loc o distribuţie logaritmică şi deci concentraţia radiului descreşte în mod continuu din centru către periferia cristalelor. Pentru o mai bună separare a impurităţii

Scanned with OKEN Scanner

și a substanței primare, este de dorit să se obțină mai degrabă o distribuție logaritmică decît o distribuție omogenă. Din păcate însă, distribuția logaritmică reprezintă o condiție metastabilă și printr-o digerare prelungită rezultă final cristale omogene. Timpul necesar pentru această transformare depinde de viteza de recristalizare. În multe metode de precipitare nu se obține nici măcar legea de distribuție omogenă, ci o condiție intermediară, din cauza recristalizării în timpul digerării și parțial datorită ocluziunii mecanice a impurității în timpul precipitării.

Coeficienții de distribuție dau indicații asupra unor separări prin metode de precipitare. Coeficienții mai mari ca unitatea indică o concentrare a impurităților în jurul precipitatului mai mare decît în proba originală, adică ionul coprecipitat trece din soluție în precipitat și cristalele mixte formate sînt mai bogate în acest ion decît soluția. Așa se întîmplă, de obicei, cînd solubilitatea substanței coprecipitate este mai mică decît solubilitatea compusului cu care este coprecipitat.

De exemplu, cromatul de bariu cuprinde o cantitate mare de radiu, cînd precipitarea se face în mod fracționat, adică coeficientul de distribuție este mai mare ca unitatea. Cînd coeficienții de distribuție sînt mai mici ca unitatea înseamnă că precipitatul conține o concentrație mai mică de impurități decît proba originală. Cu cît coeficientul de distribuție este mai diferit de 1, cu atît este mai mare posibilitatea unei separări a impurității de substanța primară. Un coeficent de distribuție egal cu unitatea arată că nu s-a făcut separarea, deoarece concentrația impurității față de substanța primă a rămas aceeași în precipitat, filtrat și proba originală. Din figura 38 reies cele prezentate mai sus și anume, cantitatea în impuritatea dintr-un precipitat este cu atît mai mică cu cît coeficientul de distribuție logaritmică λ este mai mic.

În precipitările folosite în gravimetrie este important ca impuritatea să se concentreze în filtrat, adică D sau λ să fie mai mic ca 1. Pentru precipitări fracționate și cristalizări sînt utilizate metodele în care impuritățile se concentrează în precipitat (D sau λ mai mari decît 1).

Condițiile de precipitare influențează valoarea coeficienților de distribuție și deci gradul de separare al impurității. În tabelul XV este arătat efectul temperaturii asupra coprecipitării radiului pe diferite săruri de bariu.

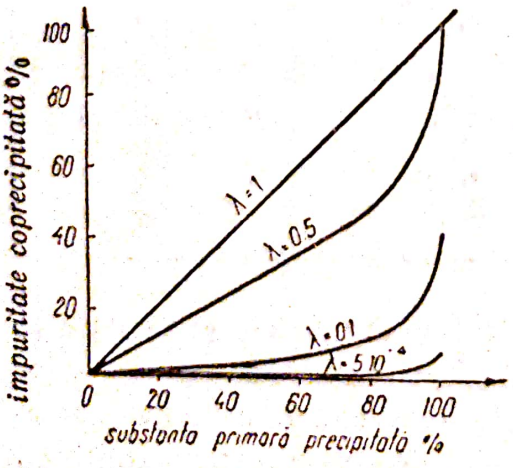


Fig. 38. Curbe de distribuție logaritmică

Pentru cromați și sulfați creșterea temperaturii nu aduce o îmbunătățire în separare, pe cînd în cazul carbonaților, ridicarea temperaturii modifică într-un raport mai mare coeficientul de distribuție.

Viteza de precipitare (dată de gradul de suprasaturare) influențează de asemenea valorarea coeficientului de distribuție. La coprecipitarea americiului

cu oxalat de lantan, λ crește de la 4,6 la 6,5 cînd timpul necesar pentrù precipitarea a 40% din lantan crește de la 10 la 67 ore. Deci, coeficientul de distribuție variază invers cu viteza de precipitare.

Tabelul XV

Efectul temperaturii asupra coprecipitării radiului pe diferite săruri de bariu

Temperatura (°C)		0	20	25	50	90	100
Coeficienți de distribuție logaritmică	Cromați	8,9		6,1			5,3
	Sulfați		1,63		1,43	1,21	
	Carbonați		0,55			0,18	

Celelalte condiții experimentale au o influență mică asupra coprecipitării prin formare de cristale mixte. Pentru precipitările în care se formează cristale mixte adevărate între doi compuși, coeficientul de distribuție este independent de concentrația lor relativă inițială, adică de raportul molar. Pentru precipitări în care se formează cristale mixte anormale, cantitatea coprecipitată a unei impurități nu este întotdeauna independentă de concentrația inițială.

Într-un domeniu limitat, coeficientul de distribuție este de asemenea independent de concentrația totală a substanței primare în soluție. De exemplu, la coprecipitarea radiului pe cromat de bariu nu se observă variații ale lui λ pentru o variație a concentrației ionilor de bariu de la 5 la 30 g/*l*.

O agitare puternică a soluției în timpul precipitării produce o variație neapreciabilă a coeficientului de distribuție, totuși, lipsa completă a agitării în tot timpul precipitării conduce la o variație însemnată a acestui coeficient față de cazul cînd se face o agitare moderată.

În coprecipitarea izomorfă deci, se simte puțin influența variațiilor condițiilor experimentale spre deosebire de coprecipitarea de adsorbție, care este foarte sensibilă la variații mici ale acestor condiții.

4.5.2.3. Formarea de compuși chimici

Formarea de compuși chimici poate fi de asemenea cauza ocluziei diferitelor impurități. De exemplu, precipitarea ionilor Pb^{2+} sau Hg^{2+} cu hidrogen sulfurat este întovărășită de coprecipitarea anionilor de Cl^-, Br^- și J^-, datorită formării de diferiți ioni complecși. Astfel de ioni sînt: $[HgCl]^+$, $[PbJ]^+$ ș. a. Obținerea acestor ioni în procesul de precipitare conduce la coprecipitarea : $[HgCl]_2S$ (albă), $[PbJ]_2S$ (brună) ș.a.

4.5.3. Postprecipitarea.

Postprecipitarea este fenomenul de depunere treptată a unor impurități din soluție, după ce substanța primară a precipitat, atunci cînd aceasta este lăsată în contact cu soluția. Precipitarea substanțelor primare poate să inducă postprecipitarea impurității, chiar dacă ea aparține unui sistem cristalin diferit. Exemple de postprecipitare bine cunoscute în chimia analitică sînt: postprecipitarea sulfurii de zinc, la separarea cationilor din grupa sulfurilor insolubile în mediu puternic acid, de cationii ce formează sulfuri solubile în acest mediu, prin precipitarea cu hidrogen sulfurat; sau, postprecipitarea oxalatului de magneziu pe oxalat de calciu. Dacă filtrarea sulfurilor foarte greu solubile nu se face imediat după precipitare, precipitatul va fi contaminat cu sulfură de zinc printr-o postprecipitare în timpul ședерii. Postprecipitarea sulfurii de zinc este cauzată de adsorbția ionilor S^{2-} din soluție pe particulele precipitatului de sulfuri din grupa hidrogenului sulfurat, așa încît concentrația acestor ioni (S^{2-}) devine mai mare pe suprafața particulei decît în soluție. Ionii sulfhidrici atrag în stratul de contraioni, cationii de zinc.

Similar, oxalatul de magneziu care aparține unui sistem cristalin diferit de al oxalatului de calciu este postprecipitat datorită prezenței ionilor oxalici adsorbiți pe particulele precipitatului de oxalat de calciu.

Atunci cînd în soluție există mai mulți ioni, nu trebuie lăsat precipitatul prea mult în contact cu soluția mamă deoarece se poate impurifica prin post-precipitare.

Reguli de precipitare.

Compoziția unui precipitat impurificat nu poate fi reprezentată printr-o formulă chimică definită, astfel fiind imposibil să se calculeze exact conținutul unui anumit ion. Prin urmare, coprecipitarea este o sursă importantă de erori în analiza gravimetrică și analistul trebuie să ia măsuri pentru micșorarea efectelor acesteia asupra rezultatelor. Din analiza diverselor posibilități de impurificare a precipitatelor se pot stabili unele condiții optime de precipitare încît să se reducă cît mai mult posibil fenomenul de coprecipitare.

Astfel, coprecipitarea poate fi micșorată, în primul rînd, printr-o alegere adecvată a metodelor analitice. Dacă se cere, de exemplu, să se determine conținutul într-un microcomponent dintr-un amestec, se alege metoda care permite analiza în primul rînd a componentului minor. În caz contrar, micro-componentul ar fi coprecipitat aproape total pe cantitatea mare de precipitat obținută prin precipitarea macrocomponentului.

Coprecipitarea poate fi micșorată și printr-o alegere potrivită a precipitan-tului. Practica analitică arată un grad de coprecipitare scăzut al impurităților atunci cînd se folosesc reactivi organici ca precipitanți.

Coprecipitarea poate de asemenea să fie micșorată prin alegerea celor mai bune condiții de precipitare, în special în cazul coprecipitării adsorbționale. Așa cum s-a mai arătat, acestea sînt: ordinea adăugării reactivilor, concentrația soluțiilor, temperatura, proporția de precipitant adăugat, pH-ul ș.a.

Scanned with OKEN Scanner

Aceste condiții au fost stabilite în primul rînd pentru a reduce impuritățile adsorbite la suprafață și cele incluse mecanic.

Coprecipitarea atît adsorbțională cît și cea izomorfă depinde mult de natura ionilor ; coprecipitarea poate fi cîte o dată micșorată considerabil, prin înlocuirea unor ioni cu alții. De exemplu, la precipitarea ionilor de Ba^{2+} ca sulfat, în prezența ionilor ferici, pentru a se reduce gradul de coprecipitare, ionii Fe^{3+} sînt reduși la ioni Fe^{2+} .La fel, coprecipitarea poate descrește atunci cînd ionii care pot să coprecipite sînt trecuți într-un ion complex solubil și stabil.

Impuritățile adsorbite la suprafață sînt înlăturate prin spălarea precipitatului. Pentru îndepărtarea impurităților din interiorul particulelor precipitatului se folosește adeseori reprecipitarea. Astfel dacă într-o soluție care conține ionii Ca^{2+} și Mg^{2+} se precipită calciul ca oxalat de calciu, precipitatul format este contaminat puternic cu oxalat de magneziu, ca rezultat al coprecipitării și postprecipitării. Pentru îndepărtarea acestei impurități, precipitatul filtrat este spălat și apoi dizolvat în acid clorhidric. Soluția rezultată prin dizolvare conține toată cantitatea de ioni calciu din substanța inițială și o mică cantitate de ioni magneziu. Se neutralizează acidul și se repetă precipitarea oxalatului de calciu. După această precipitare, concentrația ionilor de magneziu din precipitat este mult mai mică decît înainte. Reprecipitarea este folosită cu succes pentru obținerea precipitatelor pure în multe cazuri (hidroxizi amfoteri) ; nu se poate folosi atunci cînd precipitatul nu este solubil în acizi sau alți solvenți, ca de exemplu $BaSO_4$.

Dacă nu există posibilitatea micșorării suficiente a fenomenului de coprecipitare sau a separării impurității coprecipitate, atunci impuritatea este determinată cantitativ la sfîrșitul analizei pentru corectarea rezultatului.

Probleme

1. Se precipită ionul SO_4^{2-} cu clorură de bariu dintr-o soluție ce conține ioni NO_3^-; precipitatul se impurifică cu $Ba(NO_3)_2$ din cauza coprecipitării. Cum va fi rezultatul, mai mare sau mai mic, decît valoarea reală ?

R = Rezultatul analizei va fi mai mare.

2. Pentru determinarea ionului Cl^- dintr-o clorură s-a folosit drept precipitant azotatul de argint. Forma cîntărită a fost clorura de argint. Din cantitatea de clorură de argint s-a calculat că proba inițială conținea 0,2687 g Ag^+. Dacă se presupune că sub acțiunea luminii, precipitatul de clorură de argint s-a descompus parțial și conține 1% argint metalic și 99% AgCl să se calculeze conținutul real de ioni argint din proba inițială și eroarea relativă procentuală care s-a făcut în această determinare ?

R = 0,2696 g Ag^+ ; 0,33 %.

Scanned with OKEN Scanner

3. Să se determine conținutul procentual real în ioni K^+ dintr-o clorură de potasiu impură ce conține 0,45% ioni Na^+, dacă pentru analiza impurității s-au luat 0,3175 g clorură de potasiu impurificată cu clorură de sodiu.

R=51,75%

4. Un precipitat de sulfat de bariu este impurificat prin coprecipitare cu sulfat feric. Sulfatul de bariu impur cîntărește 0,1790 g. Determinîndu-se impuritatea s-au găsit 0,0010 g Fe_2O_3. Care este conținutul procentual de impuritate (sulfat feric) din probă și ce eroare relativă la sută s-ar face dacă nu se ține seama de impurificarea probei la determinarea ionului SO_4^{2-}?

R=1,40% ; 1,51%.

5. Analiza unei ape minerale a condus la următoarele rezultate (în mval/l): $Na^{2+}=3,65$; $Mg^{2+}=1,54$; $HCO_3^-=4,00$; $SO_4^{2-}=0,52$ și $Cl^-=1,75$. Apa mai conține și ioni Ca^{2+} care n-au fost determinați direct. Cîte mg ioni calciu se găsesc într-un litru din această apă?

R=21,64 mg.

6. Dintr-o probă de 0,4795 g sulfură feroasă s-au obținut 0,3712 g Fe_2O_3. Care este conținutul procentual în fier din această probă.

R=54,35 %.

7. Ce cantitate de precipitat calcinat de sulfat de bariu se obține din 0,9915 g sulfură ce conține 13,25% sulf?

R= 0,9563 g.

8. La analiza unei blende impurificată cu sulfură de fier (FeS_2) s-au găsit 62,50% zinc și 2,20% fier. Să se calculeze conținutul procentual de sulf corespunzător.

R=33,18 %.

4.6. Filtrarea precipitatelor

Precipitatul, o dată obținut trebuie separat de soluția mamă. Separarea precipitatului de restul soluției se poate face pe mai multe căi: filtrare, decantare, centrifugare ș.a.

Filtrarea este operația care permite o separare a diferitelor faze cu ajutorul materialelor poroase. De obicei, în analiza chimică gravimetrică, prin filtrare se înțelege o separare cantitativă a unei faze solide de o fază lichidă.

Scanned with OKEN Scanner

4.6.1. Mecanismul filtrării

Teoria filtrării are la bază trecerea lichidului printr-un material filtrant. Forța necesară pentru a realiza filtrarea trebuie să fie destul de mare, pentru a compensa rezistența filtrului și rezistența continuu crescîndă a materialului solid colectat pe filtru.

Explicația matematică a filtrării este dată pornind de la legea Poiseuille, care se ocupă de curgerea unui lichid printr-un capilar. După această lege, viteza v de trecere a unui lichid printr-un capilar se exprimă prin relația:

$$v = \frac{dV}{dt} = \frac{\pi r^4 P}{8\eta l} \qquad (1)$$

în care:

v este viteza de scurgere;
V — volumul lichidului;
t — timpul de scurgere;
r — raza capilarului;
P — presiunea exercitată;
η — vîscozitatea lichidului;
l — lungimea capilarului.

Materialul poros prin care se face filtrarea (de exemplu hîrtia de filtru) este un sistem policapilar.

Suprafața de filtrare s, a materialului poros este egală cu numărul porilor n (capilarelor) deînmulțită cu suprafața unui por (capilar) adică:

$$s = n \cdot \pi \cdot r^2.$$

Viteza de filtrare v_f pe un policapilar este:

$$v_f = n \cdot \frac{dV}{dt} = \frac{sr^2 P}{8\eta \cdot l}. \qquad (2)$$

Dacă se notează prin L, porozitatea stratului de filtrare (sumă de l) și prin k constanta de filtrare ($1/8\eta$) a unui lichid de o anumită vîscozitate, atunci viteza de filtrare printr-un filtru va fi dată de expresia:

$$v_f = k \frac{s \cdot r^2 \cdot P}{L}. \qquad (3)$$

Viteza de filtrare depinde deci de valoarea suprafeței de filtrare și anume crește cu mărimea suprafeței filtrului; de mărimea porilor filtrului reprezentată prin raza lor (crește cu r); de presiunea P, exercitată asupra lichidului care se filtrează și cu cît această presiune va fi mai mare, filtrarea va fi mai rapidă; de temperatură, filtrarea decurgînd în general mai repede la cald pentru că scade vîscozitatea soluțiilor. O dată cu creșterea temperaturii, pentru majoritatea precipitatelor se mărește și solubilitatea, de aceea filtrarea la cald se face numai atunci cînd solubilitatea precipitatului permite acest lucru.

Scanned with OKEN Scanner

Viteza de filtrare depinde și de forma pîlniei precum și de felul cum este fixat filtrul în pîlnie. Pîlniile cantitative cele mai întrebuințate au unghiul conului de 60°, deschiderea cu diametrul de 7 cm, tubul de scurgere de cel puțin 10 cm lungime, cu diametrul interior de 3—4 mm.

Hîrtia de filtru se așază înainte de filtrare astfel încît soluția să curgă în coloană neîntreruptă, fără bule. În acest fel soluția se va scurge cu mult mai repede, realizîndu-se un fel de filtrare în vacuum. Din aceleași motive nu se lasă să se scurgă soluția pînă într-atît încît să se întrerupă coloana de lichid în tubul pîlniei.

Viteza de filtrare mai depinde și de natura fizică a precipitatului, concretizată prin structura, mărimea bobului cristalin, prin calitatea mecanică și forțele de frecare interne ale precipitatului. Un preciptat cu cristale ce au diametrul mai mic de un micron nu este reținut de filtrele obișnuite, deci se cere pentru o filtrare ușoară ca precipitatul să conțină cristale mari, bine formate. Multe precipitate coloidale, ca cele de hidroxizi, de sulfuri, au tendința de a astupa filtrul, cu toate că particulele coagulate sînt foarte mari, deoarece formează agregate vîscoase. Pentru obținerea precipitatelor care să permită o bună filtrare și spălare trebuie respectate toate condițiile ce conduc la formarea de precipitate cristaline cu granule mari (viteză mică de precipitare, realizată prin ridicarea temperaturii, mărirea diluției, scăderea *p*H-ului, maturarea precipitatului, prin agitarea în timpul precipitării ș.a.).

Pentru floculareа precipitatelor coloidale se adaugă în soluție coagulanți sau urme de coloizi hidrofili.

Filtrarea nu poate fi privită numai ca o separare mecanică, iar filtrul ca o simplă sită ci trebuie luat în considerare efectul suprafeței masei filtrante, care joacă un rol important în filtrare. Se pot considera ca cele mai însemnate efecte de suprafață următoarele: efectul hidratării, adeziunea sau adsorbția și efectul electrocinetic.

Efectul hidratării. Materialul filtrelor reține o cantitate de apă care formează o peliculă pe suprafața interioară a capilarelor (porilor). Această apă poate provoca o dilatare însemnată a materialului poros. O masă filtrantă hidrofilă (hîrtia, azbestul, vata) se umflă puternic; filtrele de sticlă și porțelan mult mai puțin și aproape deloc filtrele metalice. Această umflare a peretelui capilarului reduce diametrul activ al capilarului și prin urmare viteza de filtrare, Pe baza acestui fenomen se explică filtrarea rapidă a soluției la început și mult mai înceată la sfîrșitul filtrării.

Efectul adsorbției sau adeziunii. Pe suprafața capilarelor este reținut un strat de lichid prin forțe de adeziune puternice care, în comparație cu lichidul ce se scurge, poate fi considerat fix. În acest strat de lichid ajung de obicei, datorită agitației browniene, particule de precipitat care, prin adeziune sînt reținute pe suprafața capilarului. Acest efect este mare în cazul filtrelor alcătuite din materiale hidrofile. În felul acesta se îngroașă peretele capilarului, micșorînd diametrul și deci viteza de scurgere prin capilar. Prin spălarea acestui strat de

Scanned with OKEN Scanner

particule solide se poate mări viteza de filtrare. Datorită acestor efecte de adeziune, filtrarea poate fi asimilată mai degrabă cu o sedimentare. Liniile de filtrare folosite în filtrările industriale au la bază acest efect.

Efectul electrocinetic. Diferența de potențial existentă între lichidul ce curge prin capilar și tubul capilarului este de asemenea hotărîtoare pentru filtrare. Dacă se filtrează o soluție apoasă, materialul filtrant posedă un moment de dipol mic, de sarcină negativă în comparație cu soluția. Cînd prin acest filtru se trece o soluție ce conține particule coloidale încărcate pozitiv, acestea în contact cu peretele capilarului se vor neutraliza și depune, reducîndu-se spațiul disponibil filtrării ca și în cazurile precedente.

Tabelul XVI

Diametrul efectiv al porilor pentru diferite filtre

Filtru	Felul filtrelor	Diametrul porilor (η)	Observații
Hîrtie de filtru fără cenușă	puțin dense	7—7,5	
	cu desime medie	6—6,8	
	fine	2,3—2,8	
Creuzete filtrante de sticlă	G. 1	100—120	pentru scopuri preparative
	G. 2	40—50	pentru scopuri preparative în flacoane de spălare
	G. 3	15—40	pentru precipitate cu grăunte cristalin mare
	G. 4	5—15	pentru precipitate cristaline cu granule mici
Creuzete filtrante de porțelan	A. 1	5—6	pentru scopuri analitice
	A. 2	7—8	pentru scopuri analitice
Filtre membrană		0,3—3	

Mărimea porilor maselor filtrante se alege în concordanță cu dimensiunile particulelor precipitatului. Astfel, filtrele cu porozitate mare sînt folosite pentru separarea precipitatelor amorfe, gelatinoase, care sînt dificile la filtrat iar cele cu diametrul porilor mic pentru precipitatele cristaline foarte fine. În tabelul XVI sînt date limitele mărimii porilor pentru filtrele analitice.

4.6.2. Filtre

Pentru a efectua operația de filtrare se folosesc atît *hîrtiile de filtru cantitative* cît și creuzetele cu *masă filtrantă* de sticlă sau de porțelan.

Hîrtiile de filtru utilizate în analiza cantitativă sînt spălate cu acid clorhidric și acid fluorhidric pentru îndepărtarea substanțelor minerale (carbonat de calciu, oxid de aluminiu și mai ales silicea) apoi spălate cu apă. Acestea sînt așa-numitele hîrtii de filtru fără cenușe. În realitate, ele au așa de puțină

Scanned with OKEN Scanner

cenușă încît nu influențează datele analitice (o rondelă cu diametrul de 9 cm lasă prin calcinare în jur de 0,07 mg cenușă) adică cantitatea de cenușă este mai mică decît valoarea în grame a unei diviziuni de pe scala unei macrobalanțe. Dacă hîrtia are cenușă mai multă, se determină cenușa și se scade din masa precipitatului după calcinare, în cazul precipitatelor care se calcinează împreună cu hîrtia de filtru.

Există în general trei calități de hîrtie de filtru cantitative:

— cu porii mari, care filtrează ușor, folosită pentru precipitatele coloidale, ca: hidroxizi amfoteri, sulfurile metalice;

— cu porii medii pentru precipitate cristaline, cu particule mari, ca sulfatul de bariu precipitat lent ș.a.;

— cu porii fini folosite în cazul precipitatelor cristaline cu bob cristalin mic, ca sulfatul de bariu fin cristalizat, oxalatul de calciu, ș.a.

Dimensiunea hîrtiei de filtru se alege în funcție de cantitatea de precipitat și nu după volumul de soluție ce se filtrează. Pentru a putea fi spălat bine, precipitatul nu trebuie să ocupe mai mult decît jumătate din filtru.

Hîrtiile de filtru au diferite diametre și anume: 5; 7; 9; 11; 12 și 15 cm. Mai des întrebuințate sînt rondelele de 9 și 11 cm.

4.6.3. Tehnica filtrării.

Pentru realizarea practică a unei filtrări se așează hîrtia de filtru în pîlnia de filtrare. Hîrtia de filtru se îndoaie pentru a obține un unghi corespunzător deschiderii pîlniei și se așază în pîlnie în așa fel încît să asigure o filtrare continuă. Marginea hîrtiei de filtru trebuie să fie mai jos cu 1 cm de marginea superioară a pîlniei. Filtrarea se începe numai după ce precipitatul s-a depus la fundul paharului. Filtrul nu se umple cu soluție de filtrat pînă la marginea sa, ci cu o jumătate de centimetru mai jos. În felul acesta se împiedică ridicarea precipitatului pe pereții pîlniei, deasupra hîrtiei, datorită forței capilare.

Înainte de a începe filtrarea, pîlnia se așază pe un stativ de filtrare, iar tubul ei se lipește de pereții paharului în care se prinde filtratul, cu grijă să nu intre în soluția filtrată. Pentru a nu se goli tubul de scurgere, ceea ce ar încetini filtrarea trebuie avut grijă ca pîlnia să nu se golească complet. Un alt motiv pentru care precipitatul trebuie să fie acoperit cu soluție îl constituie și transformările pe care le poate suferi acesta în contact cu aerul (de ex. sulfura cuproasă se poate oxida), precum și datorită faptului că precipitatele coloidale în lipsa soluției se usucă, crapă și lichidul de spălare trece prin aceste crăpături fără să spele restul precipitatului. Filtrarea se face prin decantare, adică se lasă să se depună precipitatul, se scurge aproape complet soluția de deasupra precipitatului și apoi se trece la spălarea precipitatului, care se face tot prin decantare. După spălare, precipitatul este adus pe filtru în mod cantitativ, fie printr-o simplă luare cu apă sau cu o soluție de spălare, fie cu ajutorul unei șuvițe de apă proiectată cu ajutorul stropitorului în fundul paharului, în așa

Scanned with OKEN Scanner

fel încît să antreneze precipitatul în pîlnie, utilizînd pentru aceasta o baghetă. În cazul precipitatelor coloidale ce aderă pe pereţii paharului, se introduc bucăţele mici de hîrtie de filtru cu o picătură de apă (numai atît cît să umezească hîrtia) şi cu capătul baghetei cu cauciuc se plimbă hîrtia pe suprafaţa interioară a paharului, desprinzînd astfel şi urmele de precipitat lipite de pahar. Se repetă operaţia pînă la luarea completă a urmelor de precipitat. Bucăţelele de hîrtie sînt trecute cu grijă în hîrtia de filtru din pîlnie.

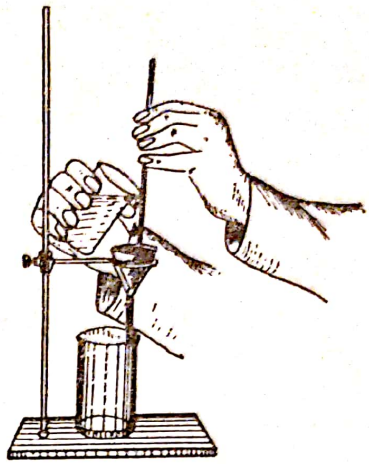


Fig. 39. Filtrarea

Precipitatele cristaline se desprind de pe pahar prin antrenare cu lichidul de spălare, cu ajutorul unei baghete de sticlă prevăzută la un capăt cu cauciuc. Uneori se întîmplă ca precipitatele fin cristalizate să treacă prin porii hîrtiei de filtru, soluţia filtrată devenind opalescentă. În acest caz se refiltrează de două-trei ori pe acelaşi filtru, pînă cînd soluţia rămîne clară. În tot timpul filtrării se va evita producerea stropilor pentru a nu avea pierderi.

În figura 39 se arată modul cum se poate executa corect o filtrare prin hîrtia de filtru.

Întrucît majoritatea precipitatelor sînt mai solubile la cald decît la rece, filtrarea precipitatului se face la rece, dacă efectul excesului de reactiv nu face neglijabil efectul temperaturii. În cazul precipitatelor coloidale, filtrarea se face la cald, pentru a se favoriza hidroliza şi a se micşora vîscozitatea soluţiei de filtrat.

Filtrarea prin creuzete cu masă filtrantă. În locul hîrtiei de filtru este mult mai convenabil să se folosească creuzetele cu masă filtrantă sau tuburile cu masă filtrantă (în microfiltrare). Aceste creuzete se întrebuinţează curent în laboratoare şi sînt de sticlă sau porţelan avînd fundul constituit dintr-o placă poroasă, ce serveşte la filtrare. Plăcile poroase au şi ele porii de diferite mărimi (v. tabelul XVI) notate prin numere. În cazul creuzetelor de sticlă Schott-Jena G, mărimea porilor descreşte cu creşterea numărului (creuzetele *G*.3 şi *G*.4, sînt cele mai utilizate pentru filtrări cantitative); pe cînd la cele din porţelan Dr. König (*A*, *B*, *C*, *D*) diametrul porilor creşte în această ordine.

Filtrarea pe creuzet filtrant se face sub presiune redusă aşa după cum se arată în figura 40.

Creuzetul filtrant (1) este introdus cu ajutorul unui inel de cauciuc într-o pîlnie pentru creuzete, care la rîndul ei, este introdusă printr-un dop în gîtul unui vas pentru filtrare la vid (2). Între vasul ce serveşte la prinderea filtratului şi trompa de apă sau pompa de vid (3) se interpune un alt vas (4); acesta serveşte ca o supapă de siguranţă pentru cazul cînd s-ar produce un vid în flaconul de filtrare şi apa de la trompă ar putea ajunge în filtrat.

Placa filtrantă a creuzetului trebuie să fie cu circa 0,5 cm mai jos de marginea inelului de cauciuc pentru ca soluţia filtrantă să nu se urce între pereţii creu-

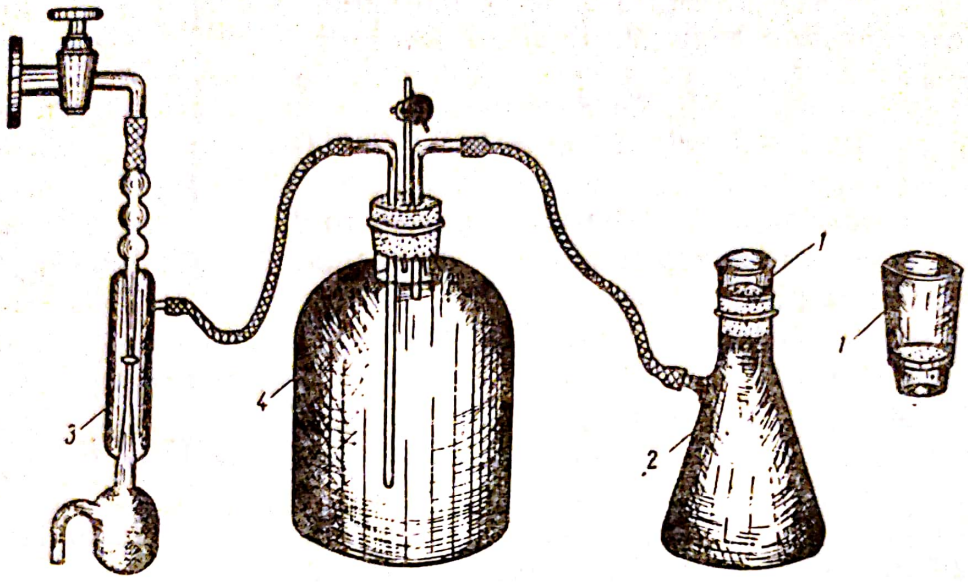


Fig. 40. Filtrarea prin creuzet cu masă filtrantă

zetului și inelului de cauciuc, iar la ridicarea creuzetului să nu fie absorbită de placa poroasă a creuzetului.

În timpul filtrării, trompa este puțin deschisă în așa fel ca depresiunea să fie mică față de presiunea atmosferică. În felul acesta soluția picură încet și se evită înfundarea creuzetului și trecerea precipitatului prin filtru. Precipitatul din creuzet se menține umed în tot timpul spălării și numai după completa spălare se aspiră bine la trompă. După scoaterea creuzetului din inel se șterg pereții exteriori ai lui, după care se trece la uscarea precipitatului.

Creuzetele cu masă filtrantă sînt utilizate la filtrarea precipitatelor care urmează să fie cîntărite după o prealabilă uscare.

În locul creuzetelor filtrante, inițial au fost utilizate creuzetele Gooch; aici mediul de filtrare este un strat de azbest depozitat pe fundul cu găuri mici al cruzetului.

Se mai folosesc în anumite filtrări creuzetele de platină care au fundul cu multe găuri mici pe care se formează o masă buretoasă de platină, obținută prin calcinarea hexacloroplatinatului de amoniu. Aceste creuzete filtrante sînt avantajoase deoarece sînt rezistente la agenții chimici și la temperatură ridicată. În microanaliză au căpătat utilizare mare membranele filtrante. În acest caz, masa filtrantă este o membrană de colodiu. Există, de asemenea, tuburi filtrante din sticlă sau porțelan (mai rar), precum și micropaharele Schott-Jena, cu placă filtrantă, utilizate în microgravimetrie.

4.7. Spălarea precipitatelor

Scopul spălării precipitatelor este acela de a îndepărta impuritățile reținute de precipitat și de filtru. Precipitatele cristaline se spală mai ușor decît cele coloidale; acestea din urmă rețin o cantitate mai mare de impurități.

Scanned with OKEN Scanner

Impurităţile adsorbite sînt în echilibru cu ionii corespunzători din soluţie. Atunci cînd această soluţie este înlocuită cu apă curată (sau cu un lichid de spălare) în care concentraţia acestor ioni este zero, desorbţia predomină adsorbţia; în felul acesta impurităţile adsorbite sînt eliminate treptat din precipitat în cursul spălării şi astfel precipitatul devine pur. Numai impurităţile adsorbite pe suprafaţa precipitatului sînt îndepărtate prin spălare.

4.7.1. Lichide de spălare.

Compoziţia lichidelor de spălare se alege în funcţie de scopul urmărit în spălare cît şi în funcţie de solubilitatea precipitatului.

Apa distilată ce conţine ionul precipitant este cel mai utilizat lichid de spălare. În foarte multe cazuri cantitatea de precipitat solubilizată, prin spălare cu apă, este mai mare decît cea admisă într-o determinare gravimetrică şi de aceea, în astfel de cazuri, se foloseşte ca lichid de spălare o soluţie diluată de precipitant, care împiedică dizolvarea precipitatului prin efectul ionului comun. Se cere ca precipitantul adăugat să fie volatil astfel încît să poată fi îndepărtat din precipitat prin calcinare.

Spălarea cu soluţie de electrolit. Atunci cînd se foloseşte pentru spălare apă curată, precipitatele coloidale suferă fenomenul de *peptizare* din cauza îndepărtării prin spălare a electrolitului coagulant şi astfel o parte din precipitat trece în soluţie. Pentru a preveni acest efect nedorit, precipitatul trebuie să fie spălat cu o soluţie diluată a unui electrolit. Ionii adsorbiţi, îndepărtaţi din precipitat prin spălare, sînt astfel înlocuiţi cu ionii electrolitului folosit pentru spălare, printr-o adsorbţie de schimb. Electrolitul folosit la spălare trebuie să fie o substanţă ce se poate îndepărta prin calcinare. În practică sînt utilizaţi acizi volatili ca acidul clorhidric ori sărurile de amoniu.

Spălarea cu soluţii de substanţe care împiedică hidroliza precipitatului. Unele precipitate prin spălare cu apă suferă o hidroliză care poate mări solubilizarea lor. Se poate preveni hidroliza prin folosirea, ca lichide de spălare, a soluţiilor de substanţe care se opun hidrolizei precipitatului. De exemplu, fosfatul de magneziu şi amoniu poate hidroliza după reacţia:

$$MgNH_4PO_4 \rightleftharpoons MgHPO_4 + NH_3$$

În cazul de faţă se va folosi ca apă de spălare o soluţie diluată de amoniac.

Spălarea cu apă distilată se face atunci cînd nu există pericolul unei pierderi de precipitat prin solubilizarea lui. Apa simplă este folosită pentru spălarea precipitatelor cristaline cu o solubilitate foarte mică. Este preferabil ca lichidele de spălare să se întrebuinţeze fierbinţi pentru ca filtrarea să se facă cu o viteză mare datorită descreşterii vîscozităţii soluţiei; trebuie avut în vedere însă faptul că pierderile datorită solubilizării cresc cu creşterea temperaturii.

O soluţie de spălare trebuie să îndeplinească mai multe condiţii:

— să nu reacţioneze cu precipitatul; de exemplu, un precipitat de clorură de argint într-un exces mare de acid clorhidric se dizolvă prin formarea de ioni complecşi;

Scanned with OKEN Scanner

— să nu reacționeze nici cu ionii reținuți de precipitat; de exemplu, dacă se precipită ionul SO_4^{2-} cu clorură de bariu, precipitatul de sulfat de bariu obținut nu se va putea spăla cu o soluție de acid sulfuric, întrucît acesta ar forma cu clorura de bariu aflată în exces în soluție și cu cea reținută de precipitat, o cantitate în plus de sulfat de bariu;

— substanța adăugată în lichidul de spălare trebuie să fie volatilă la uscare sau la calcinare și să nu producă compuși volatili cu precipitatul, la calcinare.

Spălarea precipitatelor nu este necesară atunci cînd impuritățile prezente sînt complet volatile la uscare sau calcinarea precipitatului. Cînd se face numai o uscare a precipitatului, la sfîrșit se spală de două-trei ori cu alcool absolut și eter absolut, realizîndu-se astfel o uscare mai rapidă.

4.7.2. Tehnica spălării.

Spălarea se face de obicei prin decantare și precipitatul este spălat pe filtru numai la sfîrșit. Spălarea prin decantare se repetă cel puțin de trei ori și se execută în felul următor. Se dirijează vîrful stropitorului astfel ca apa să se scurgă pe pereții paharului și să antreneze eventualele urme de precipitat rămase pe pereții paharului. Cantitatea de apă introdusă în pahar va fi de 10—30 cm^3, în funcție de volumul precipitatului. Se agită și se lasă să se depună precipitatul. După depunerea precipitatului se decantează lichidul limpede de deasupra pe filtru, apropiind bagheta de ciocul paharului și înclinînd paharul în așa fel, încît lichidul să curgă în permanență de pe baghetă pe filtru (figura 39).

De cîte ori se îndepărtează paharul de baghetă trebuie avut grijă ca să se ia ultima picătură care aderă de ciocul paharului pe baghetă și să se aștepte să se scurgă picătura de soluție pe pereții hîrtiei de filtru. Nu se introduce bagheta în pîlnie încît să atingă nivelul precipitatului. Bagheta se ține deasupra hîrtiei de filtru înclinată puțin către partea unde ea este îndoită în trei. Pentru a aduce precipitatul din pahar pe filtru se procedează ca în figura 41: bagheta de sticlă care s-a ținut deasupra pîlniei se așază deasupra paharului care se prinde cu mîna stîngă, fixînd bagheta cu degetul arătător. Se aduce paharul deasupra pîlniei și dîndu-i-se o mică înclinare, se potrivește astfel bagheta ca să dirijeze șuvița de apă pe peretele hîrtiei de filtru. Se aduce stropitorul într-o poziție convenabilă astfel că proiectînd o șuviță scurtă de apă în colțul superior din fundul paharului să se scurgă mai întîi pe fundul acestuia apoi antrenînd precipitatul, șuvița de apă să se scurgă de-a lungul baghetei în pîlnie. Se continuă spălarea paharului înaintînd cu șuvița de apă de la fundul paharului, de-a lungul peretelui paharului înspre buza lui, pînă cînd s-a spălat complet paharul. Eventualele particule de precipitat, care au aderat de pereții paharului, se desprind cu o baghetă prevăzută la un capăt cu un tub de cauciuc.

Capătul tubului de cauciuc trebuie să fie la nivelul capătului baghetei, pentru a nu permite precipitatului să se depună în eventualele spații libere. Cu această baghetă se spală particulele aderente, folosind pentru aceasta cîte 2—3 cm^3 de apă de spălare, pînă cînd paharul privit în zare nu mai prezintă urme de

precipitat. La sfîrşit se spală şi bagheta cu cauciuc, cu apă din stropitor. Urmînd aceste precauţii, adică de a nu da timp precipitatului să se usuce pe pereţii paharului, nu este nevoie să se recurgă la redizolvarea urmelor de pe pereţii paharului, urmată de o reprecipitare.

Avantajul spălării prin decantare este evident, deoarece precipitatul este amestecat foarte intim cu apa de spălare.

Spălarea este considerată terminată, atunci cînd o probă luată din ultimul filtrat nu mai dă reacţii pozitive cu reactivi sensibili pentru ioni care trebuie îndepărtaţi.

În timpul spălării se are grijă ca filtrul să fie spălat şi el, deoarece reţine impurităţi în pori. Filtrul se spală în acelaşi timp cu precipitatul.

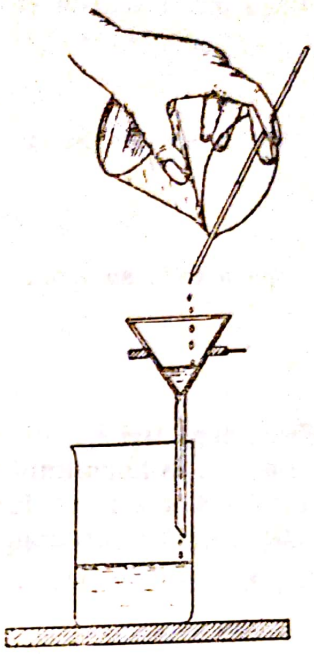


Fig. 41. Aducerea precipitatului pe filtru

Calcularea numărului de spălări. Cantitatea de lichid de spălare utilizat şi numărul spălărilor depinde de solubilitatea şi de natura precipitatului, precum şi de sensibilitatea balanţei analitice. Se poate calcula cantitatea de lichid necesară spălării precipitatului, astfel ca substanţa adsorbită să aducă o eroare mai mică sau cel mult egală cu exactitate la cîntărire. Pentru aceasta se foloseşte relaţia următoare, găsită experimental:

$$C_n = C_o \left(\frac{v}{V+v}\right)^n$$

în care:

C_n este concentraţia în impurităţi rămase după n spălări;
C_0 — concentraţia iniţială în impurităţi;
v — volumul de soluţie rămas aderent la precipitat şi filtru, după scurgerea lichidului de spălare;
V — volumul lichidului de spălare folosit de fiecare dată.

Din această relaţie reiese că, cu cît n este mai mare şi raportul $v/V+v$ mai mic, cu atît va rămîne mai puţin din substanţa adsorbită în precipitat. De aici ar rezulta, teoretic, ca precipitatul să se spele de cîte mai multeori, cu volume de lichid cît mai mari; adică, n şi V să fie mari.

Practic, atît volumul soluţiei de spălare întrebuinţat cît şi numărul spălărilor sînt limitate de solubilitatea precipitatului.

Se presupune, de exemplu, o cantitate de impuritate existentă iniţial într-un precipitat, C_0=0,0500 g; pentru fiecare spălare s-a adăugat un volum de lichid V=30 cm³ şi scurgerea lichidului de spălare s-a făcut în aşa măsură încît după fiecare spălare a mai rămas în precipitat un volum de soluţie, v=2 cm³. Practic, problema se pune în felul următor: după cîte spălări cantitatea de impuritate C_n va fi mai mică decît 0,0001 g, în cazul cînd se face cîntărirea la o balanţă cu sensibilitatea de 10 diviziuni/mg.

După prima spălare se obține:

$$C_1 = 0{,}0500\left(\frac{2}{30+2}\right)^1 = 0{,}0031\ \text{g}$$

După a doua spălare:

$$C_2 = 0{,}0500\left(\frac{2}{30+2}\right)^2 = 0{,}0002\ \text{g}$$

După a treia spălare:

$$C_3 = 0{,}0500\left(\frac{2}{30+2}\right)^3 = 0{,}000012\ \text{g}$$

Deci, după trei spălări cu cîte 30 cm³ de soluție, în total cu 90 cm³, eroarea introdusă prin adsorbția impurității va fi mai mică decît exactitatea cerută (0,1 mg).

Dacă spălarea s-ar fi făcut tot cu 90 cm³ apă de spălare, dar adăugați o dată, celelalte condiții rămînînd aceleași, cantitatea de impurități rămasă ar fi fost:

$$C_1 = 0{,}0500\frac{2}{90+2} = 0{,}0011\ \text{g}$$

deci, de aproximativ 100 de ori mai mare decît atunci cînd volumul de lichid a fost adăugat în trei porțiuni. Păstrînd toate celelalte date, ca mai sus, și făcînd volumul de lichid rămas după fiecare spălare, $v = 10$ cm³, se vor obține următoarele rezultate.

După prima spălare:

$$C_1 = 0{,}0500 \cdot \frac{10}{30+10} = 0{,}0125\ \text{g}$$

După a doua spălare:

$$C_2 = 0{,}0500\left(\frac{10}{30+10}\right)^2 = 0{,}0031\ \text{g}$$

După a treia spălare:

$$C_3 = 0{,}0500 \cdot \left(\frac{10}{30+10}\right)^3 = 0{,}00078\ \text{g}$$

Prin creșterea volumului v, folosind același volum total de apă de spălare, repartizat tot în trei etape de spălare, se observă că în precipitat rămîne încă o cantitate apreciabilă de impuritate, de 65 de ori mai mare decît în primul caz.

Pentru o bună spălare a unui precipitat trebuie întrebuințat un volum nu prea mare de soluție de spălare, dar împărțit în cît mai multe fracțiuni. Se elimină cu atît mai complet impuritățile cu cît n este mai mare și v mai mic, deci după fiecare spălare se scurge pe cît posibil aproape toată soluția de spălare. Volumul de lichid folosit la spălare trebuie să dizolve o cantitate de precipitat mai mică decît 0,1 mg (pentru cîntărirea la macrobalanță). Se poate calcula aproximativ volumul maxim de lichid de spălare ce se poate utiliza, pe

baza produsului de solubilitate al precipitatului respectiv. De exemplu, pentru un compus greu solubil, de forma, MN, al cărui produs de solubilitate este P_s, solubilitatea în apă este dată, după cum se ştie, de:

$$S = \sqrt{P_s} \text{ moli/}l \text{ sau } S = \sqrt{P_s} \cdot \text{masa moleculară (grame/}l\text{).}$$

Dacă în 1 000 cm³ se dizolvă $\sqrt{P_s}$ · masa moleculară (grame)

$$\frac{x \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots 0{,}0001 \text{ g}}{x = \frac{0.1}{\sqrt{P_s}} \text{ cm}^3}$$

în care:

x este volumul maxim de apă de spălare ce poate fi întrebuinţat.

În cazul cînd în lichidul de spălare se găsesc şi alţi ioni, se ţine cont de concentraţia lor şi de influenţa pe care o au asupra solubilizării precipitatului. Dacă se presupune un lichid de spălare cu ionii N, comuni cu precipitatul, atunci:

$$S = \frac{P_s}{[N]} \text{ moli/}l \text{ sau } S = \frac{P_s}{[N]} \cdot \text{masa moleculară (grame/}l\text{)}$$

$$1.000 \text{ cm}^3 \cdots \frac{P_s}{[N]} \cdot \text{masa moleculară (grame)}$$

$$\frac{x \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots 0{,}0001 \text{ g}}{x = \frac{0{,}1\ [N]}{P_s} \text{ cm}^3}$$

Dizolvarea precipitatelor şi reprecipitarea lor. Pentru precipitatele care conţin impurităţi ocluse cît şi în cazul unor precipitate cu caracter coloidal, care adsorb cantităţi însemnate de impurităţi, nu este posibilă purificarea lor numai prin simplă spălare; de aceea, în aceste cazuri, este bine ca în loc de spălare să se facă două-trei redizolvări şi reprecipitări. Reprecipitările se fac în soluţii cît mai diluate.

Probleme

1. Cîte grame de precipitat de fosfat de magneziu şi amoniu cristalizat cu 6 molecule de apă trec în soluţie prin spălare cu 100 cm³ apă distilată? $P_{s\,(MgNH_4PO_4)} = 2{,}5 \cdot 10^{-13}$

$R = 1{,}55 \cdot 10^{-3}$ g

Scanned with OKEN Scanner

2. 0,2 g precipitat $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ a fost spălat cu 250 cm³ apă distilată. Cît la sută din precipitat a trecut în soluție ?
$P_{s\,(CaC_2O_4)} = 3{,}8 \cdot 10^{-9}$.

R=1,1%

3. De cîte ori scade solubilitatea unui precipitat de sulfat de bariu la spălarea cu 200 cm³ soluție acid sulfuric $1 \cdot 10^{-3}$ molar decît atunci cînd s-ar face spălarea cu același volum de apă distilată ? (nu se iau în considerație factorii de activitate) $P_{s\,(BaSO_4)} = 1 \cdot 10^{-10}$.

R=de 4 ori

4. Cîte grame de cromat de bariu se dizolvă în 150 cm³ dintr-un lichid de spălare, preparat prin adăugarea la 499 cm³ apă distilată a 1 cm³ soluție de clorură de bariu 2 n ? $P_{s\,(BaCrO_4)} = 2 \cdot 10^{-10}$.

R=$3{,}8 \cdot 10^{-6}$ g.

5. Cîte grame de sulfat de bariu se dizolvă la spălarea lui, odată cu 200 cm³ apă distilată și altă dată cu 200 cm³ lichid de spălare ce conține 0,528 g sulfat de amoniu ? (Se va ține seama de coeficienții de activitate ai ionilor). $P_{s\,(BaSO_4)} = 1 \cdot 10^{-10}$.

R = $4{,}67 \cdot 10^{-4}$ g ; $2{,}10 \cdot 10^{-6}$ g

6. După cîte spălări se poate considera îndepărtarea cantitativă a 0,0100 g impurități inițiale, dacă la fiecare spălare s-au folosit cîte 10 cm³ soluție de spălare și volumul de soluție reținută după fiecare spălare este de 4 cm³ ?

R=patru spălări

7. Cîte grame de impurități au existat într-un precipitat dacă după trei spălări, cu un volum total de 75 cm³ soluție de spălare, rămînînd după fiecare spălare în precipitat 5 cm³ soluție, impuritățile au fost reduse sub limita admisă ?

R=$C_0 \leqslant 0{,}0216$ g

8. Cîți cm³ soluție de acid sulfuric 15 m trebuie să se adauge la 992 cm³ apă, pentru ca la spălarea a 0,1 g dintr-un precipitat de sulfat de plumb cu 100 cm³ din acest lichid, pierderea în masa precipitatului să nu depășească 0,5 % (Nu se va ține seama de coeficienții de activitate ai ionilor).
$P_{s\,(PbSO_4)} = 2 \cdot 10^{-8}$.

R=8 cm³

Scanned with OKEN Scanner

9. Ce cantitate de sulfat de bariu se dizolvă într-un litru de soluție saturată de sulfat de stronțiu?

$$P_{s\,(BaSO_4)} = 1 \cdot 10^{-10}; \quad P_{s\,(Sr\,SO_4)} = 3{,}6 \cdot 10^{-7}.$$

$$R = 3{,}96 \cdot 10^{-5}\ g.$$

10. Ce cantitate de hidroxid feric se dizolvă într-un litru soluție de hidroxid de sodiu 0,01 n, ținînd cont de tăria ionică a soluției (Se consideră disocierea totală a hidroxidului de sodiu).

$$P_{s\,(Fe(OH)_3)} = 3 \cdot 8 \cdot 10^{-38}.$$

$$R = 1{,}27 \cdot 10^{-31}\ g.$$

4.8. Uscarea și calcinarea precipitatelor

Precipitatele, după ce au fost filtrate, sînt supuse de cele mai multe ori unui tratament termic, în vederea obținerii unei substanțe stabile, cu o compoziție bine definită care poate fi cîntărită. În acest scop, se face uscarea sau calcinarea precipitatelor.

La precipitare se obține, de obicei, un precipitat care poate conține apă higroscopică, apă de cristalizare care trebuie să fie îndepărtată parțial sau complet prin uscare și calcinare. Uneori, la calcinare nu se elimină numai apă, ci are loc o transformare a precipitatului, într-o măsură mult mai mare.

Temperaturile de uscare sau calcinare se aleg în așa fel, încît reziduul obținut să posede o compoziție fixă. În ajutorul analizei gravimetrice, pentru alegerea domeniului de temperatură la care se poate face uscarea și calcinarea precipitatelor, vine *analiza termogravimetrică*. După cum se va arăta într-un capitol următor, prin trasarea curbelor termogravimetrice, se pot stabili exact limitele de uscare și calcinare ale precipitatelor. De exemplu, la precipitarea ionilor Mg^{2+} cu ionul fosforic, în prezență de amoniac se obține fosfatul de magneziu și amoniu cristalizat cu șase molecule de apă, ce mai conține și apă higroscopică. Prin uscare la o temperatură cuprinsă între 25—120 °C rămîne stabil fosfatul de magneziu și amoniu cristalizat cu șase molecule de apă; prin uscare între limitele de temperatură de 180—250 °C pierde apa de cristalizare și forma de cîntărire este fosfatul de magneziu și amoniu anhidru, iar prin calcinare între 900—1100 °C se descompune transformîndu-se prin pierderea de apă și amoniac, în pirofosfat de magneziu:

$$MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O \xrightarrow{(180-250^\circ C)} MgNH_4PO_4 + 6H_2O$$

$$2\,MgNH_4PO_4 \xrightarrow{(900-1100^\circ C)} Mg_2P_2O_7 + H_2O + 2NH_3$$

Timpul de uscare și calcinare variază în funcție de natura precipitatului și de cantitatea de precipitat.

Uscarea sau calcinarea precipitatelor se consideră terminată atunci cînd la repetarea lor, precipitatul nu mai pierde din masa lui. Se spune că uscarea și calcinarea precipitatelor se face pînă la masă constantă.

4.8.1. Uscarea precipitatelor

Operația de uscare se poate efectua la temperatura ordinară sau la o temperatură mai ridicată (80—250 °C). Uscarea precipitatelor la temperatura ordinară (a camerei) se poate realiza atît în curent de aer uscat cît și în vid.

Precipitatele cristaline, mai ales acelea care nu conțin apă de cristalizare, se pot spăla la sfîrșit cu alcool absolut și eter absolut sau acetonă, apoi usca pînă la masă constantă, la temperatura camerei într-un curent de aer uscat, care a trecut în prealabil printr-un tub cu o substanță deshidratantă, de exemplu clorură de calciu anhidră. Așa se pot usca următoarele precipitate: $MgNH_4PO_4.6H_2O$; $CaC_2O_4.H_2O$, $BaCrO_4$; $BaSO_4$; $ZnNH_4PO_4$; CdS; $PbSO_4$; CuI; $HgSO_4$; BiOCl; AgCl, ș.a. Un dispozitiv de uscare într-un curent de aer uscat este dat în figura 42.

Unele precipitate (cristaline sau amorfe), spălate la sfîrșit cu alcool pentru a îndepărta apa și cu eter pentru a îndepărta alcoolul, se pot usca în vid la temperatura ordinară. Vidul se obține într-un exicator de vid cu ajutorul unei pompe de vid sau obișnuit cu o trompă de apă. Timpul de uscare este de 10—30 minute, după natura și cantitatea precipitatului.

Metoda de uscare în vid la temperatura camerei se aplică, mai ales, la metodele de dozare ale elementelor sub formă de amine complexe, precum și la metodele clasice de dozare ca: sulfat de bariu, sulfat de plumb, clorură de argint ș.a. Toate aceste precipitate se filtrează pe creuzete filtrante, făcute constante în vid și cîntărite în prealabil. Exicatorul de vid conține clorură de calciu anhidridă, silicagel anhidru sau altă substanță avidă de apă.

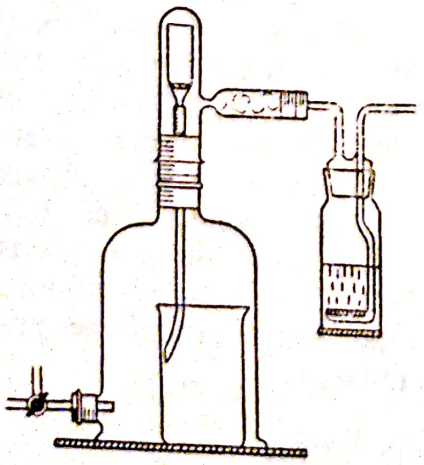


Fig. 42. Uscarea precipitatului în curent de aer uscat

Unele săruri complexe ale metalelor grele precum și precipitatele obținute după formele clasice de dozaj (sulfat de bariu, clorură de argint ș.a.) se pot aduce la masă constantă prin uscare la o temperatură dată, între 80 — 200 °C. Pentru aceasta, precipitatele sînt filtrate pe creuzete filtrante, spălate la urmă numai cu apă, fie cu alcool sau chiar și cu eter. Uscarea se face la o temperatură constantă prescrisă de curba de termoliză, în etuve. Timpul necesar de uscare poate dura 1 — 2 ore. Creuzetul filtrant gol trebuie în prealabil să fie uscat la aceeași temperatură și apoi cîntărit după răcire. Creuzetul cu precipitat, după o încăl-

Scanned with OKEN Scanner

zire timp de o oră pînă la o oră şi jumătate, la temperatura indicată de metodă, se introduce în exicator pentru a se răci la temperatura camerei (20—30 minute), după care se cîntăreşte. Se încălzeşte din nou o jumătate de oră, la aceeaşi temperatură, după care urmează răcirea şi cîntărirea, repetînd aceste operaţii pînă la masă constantă.

Pentru uscarea precipitatelor la o temperatură mai mare de 200 °C, însă sub 500 °C, se pot întrebuinţa blocuri metalice, cum este blocul de aluminiu. Creuzetul este introdus într-un bloc de metal (ca în figura 43) care este încălzit cu un bec de gaz sau cu o rezistenţă electrică. Acest sistem se întrebuinţează şi în cazul cînd substanţa trebuie încălzită într-un curent de gaz inert (bioxid de carbon sau azot).

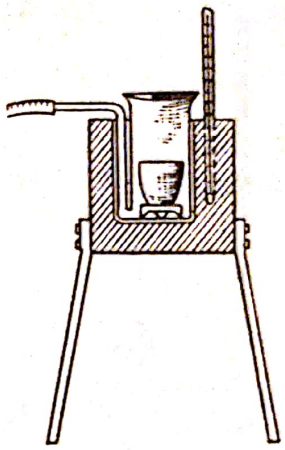


Fig. 43. Uscarea în bloc metalic

4.8.2. Calcinarea precipitatelor

Nu toate precipitatele pot fi aduse după uscare la o compoziţie constantă, aşa cum este cazul hidroxizilor şi sulfurilor metalelor grele, a acidului silicic, a acidului metastanic , a unor fosfaţi dubli sau a unor combinaţii organice cu metale grele, care trebuie calcinate pentru a fi transformate în combinaţii stabile, bine definite, ce se pot cîntări.

Calcinarea precipitatului se poate face cu hîrtia de filtru sau separat.

Precipitatele filtrate pe hîrtie de filtru şi anume acelea care nu se reduc la metalele cu cărbunele sau cu gazele de ardere ale hîrtiei de filtru, se pot arde umed, adică fără o uscare în prealabil a filtrului cu precipitat. Pentru acest scop, cu ajutorul unei pensete, se desprind marginile filtrului de pe pereţii pîlniei şi se împing din mai multe părţi către mijlocul ei, în aşa fel, încît să acopere precipitatul. Se ridică filtrul cu precipitat de pe pîlnie cu penseta sau cu un cleşte special şi se introduce într-un creuzet de porţelan, făcut constant. Filtrul cu precipitat se aşează în creuzet cu vîrful conului în sus, pentru ca în timpul uscării, arderii şi transformării filtrului în cenuşă, precipitatul să vină numai puţin în contact cu pereţii creuzetului, aceasta întrucît precipitatul umed s-ar lipi de pereţii lui, iar la ardere s-ar combina cu glazura creuzetului din care nu mai poate fi îndepărtat. Această aşezare a filtrului cu precipitat în creuzet are şi avantajul că masa precipitatului este oarecum ferită de cărbunele care se formează prin arderea filtrului, evitînd astfel eventualele reduceri ce ar putea să aibe loc.

Dacă printr-o spălare neatentă precipitatul s-a urcat pe peretele pîlniei, atunci urmele de precipitat se strîng cu ajutorul unei bucăţele de hîrtie de filtru cantitativă, umezită cu apă, ce se introduce în creuzetul în care s-a pus filtrul cu precipitat.

Creuzetul ce conţine filtrul cu precipitat se sprijină pe un triunghi îmbrăcat cu material refractar (şamotă, porţelan, cuarţ) care se aşează pe un trepied sau pe un inel fixat la un stativ, la o înălţime de circa 10 cm deasupra flăcării

Scanned with OKEN Scanner

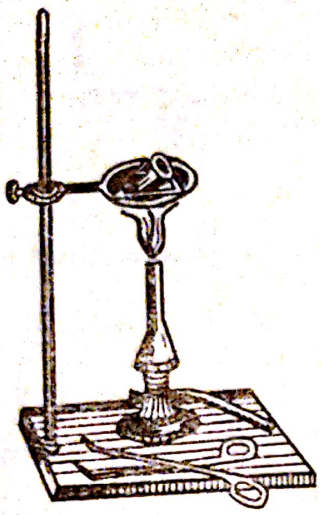


Fig. 44. Calcinarea creuzetului

unui bec (figura 44); în felul acesta filtrul cu precipitat se va usca treptat și la o temperatură nu prea mare. Pe măsură ce uscarea înaintează, se mărește treptat flacăra becului pînă ce filtrul începe să se carbonizeze. Carbonizarea filtrului trebuie să se facă încet și la temperatură joasă, astfel degajarea de gaze nu este violentă. Cînd filtrul s-a aprins, becul se dă la o parte pînă la dispariția flăcării; altfel, există riscul ca o dată cu degajarea bruscă de gaze să se antreneze și precipitat. Pentru ca să ardă mai cu ușurință cărbunele din filtru, creuzetul se așează înclinat astfel încît să se formeze un curent de aer care să poată circula în interiorul creuzetului. Din cînd în cînd se rotește creuzetul pe triunghi, pentru a arde cărbunele depus pe pereți; se are grijă ca gazele de ardere de la becul de gaz să nu pătrundă în interiorul creuzetului. Flacăra becului menținută mică la început, se mărește astfel ca vîrful oxidant al ei să ajungă în fundul creuzetului. După aceea, flacăra oxidantă se mărește încît ea să poată învălui și pereții creuzetului. După completa transformare a filtrului în cenușă se continuă calcinarea, așa cum indică metoda, la o temperatură ridicată, fie pe becul de gaz, fie la un bec suflător sau la un cuptor electric. La sfîrșit se îndepărtează flacăra becului sau se întrerupe curentul electric și se lasă să se răcească puțin creuzetul, introducîndu-se apoi într-un exicator unde se răcește pînă la temperatura camerei de la balanță, timp de 30 minute.

Calcinarea după arderea cărbunelui, răcirea și cîntărirea se fac cu creuzetul acoperit cu un capac în cazul precipitatelor asupra cărora acționează umiditatea sau bioxidul de carbon din aer. Nu se introduce nici o dată creuzetul înroșit direct în exicator, deoarece presiunea aerului cald poate arunca capacul exicatorului.

În funcție de natura precipitatelor, temperatura și durata calcinării sînt foarte diferite, de la caz la caz. De exemplu, sulfatul de bariu și trioxidul de fier pot fi calcinate pe un bec de gaz Bunsen sau Teclu, pe cînd pirofosfații, bioxidul de siliciu, trioxidul de aluminiu ajung la masă constantă numai prin calcinare cu ajutorul unui bec suflător sau într-un cuptor electric.

Unele precipitate, ca: oxidul de aluminiu sau oxidul de calciu pot absorbi cantități apreciabile de apă sau bioxid de carbon în timpul cîntăririi. De aceea, ele trebuie să fie calcinate la temperaturi ridicate și un timp mai îndelungat pentru ca să se transforme în forme mai stabile. De exemplu, oxidul de aluminiu se calcinează la temperaturi peste 1100 °C cînd trece în corindon, a cărei masă este indiferentă față de umiditate; oxidul de calciu se calcinează în cuptor electric la o temperatură de peste 950 °C. Răcirea unor astfel de precipitate se face cu creuzetul acoperit sau creuzetul cu precipitat după răcire se cîntărește introdus într-o fiolă de sticlă prevăzută cu dop șlefuit, care a fost în prealabil cîntărită (după ce a fost făcută constantă împreună cu creuzetul gol).

Scanned with OKEN Scanner

Calcinarea se repetă pînă ce se constată că între două cîntăriri consecutive nu există o variație mai mare de 0,2 mg.

Precipitatele, care pot suferi oxidări în timpul calcinării, se calcinează într-un curent de gaz indiferent, în special hidrogen.

De multe ori, la calcinare nu se poate obține o îndepărtare completă a cărbunelui rezultat din arderea hîrtiei de filtru ; în acest caz, reziduul se umezește cu cîteva picături de acid azotic concentrat, se usucă apoi pe o baie de aer sau de apă și se calcinează pînă la masă constantă.

Precipitatele, care în timpul arderii filtrului pot fi reduse, se filtrează pe creuzete filtrante, ori de cîte ori este posibil și se calcinează numai după ce creuzetul a fost așezat într-o capsulă specială de calcinare.

4.9. Calcularea rezultatelor analizei

În analiza, prin metoda precipitării, substanța cîntărită nu este de obicei substanța a cărei masă se determină, dar între produsul cîntărit și substanță ce se determină există un raport de masă direct sau indirect cunoscut.

Din masa precipitatului și din masa probelor de la care s-a plecat, cu ajutorul relațiilor stoechiometrice ce există, se poate determina conținutul procentual al elementului sau compusului ce interesează în analiză. Prin urmare, la sfîrșitul determinării este necesar să se calculeze cantitatea de substanță care este determinată din cantitatea de formă cîntărită (găsită din diferența între masele constante ale creuzetului cu precipitat și gol).

4.9.1. Factorul de transformare

Calcularea rezultatului într-o determinare gravimetrică se face pornind de la proporția :

$$\frac{M_d}{M_c} = \frac{x}{a}$$

în care :

M_d este masa moleculară (sau atomică) a substanței (sau elementului) care se determină ;
M_c — masa moleculară a formei cîntărite
a — masa formei cîntărite găsită în analiză
x — masa compusului sau elementului ce se determină

Exemplu : masa precipitatului de clorură de argint $a=0{,}1057$ g. Să se găsească cantitatea de ioni Cl^- existenți în analiză.

$$\frac{M_{Cl^-}}{M_{AgCl}} = \frac{x}{a}$$

adică :

$$x = 0{,}1057 \cdot \frac{35{,}453}{143{,}323} = 0{,}0262 \text{ g}$$

Scanned with OKEN Scanner

sau masa fierului corespunzător la 0,2185 g Fe_2O_3 :

$$x = 0{,}2185 \cdot \frac{2M_{Fe^{3+}}}{M_{Fe_2O_3}} = 0{,}1528 \text{ g}.$$

Aceste exemple arată că x, masa de substanță ce se determină este produsul a doi factori. Unul dintre aceștia este masa precipitatului găsit în analiză a (care este o cantitate variabilă ce depinde de masa probei luate spre analiză) ; celălalt factor este raportul dintre masa moleculară (atomică) a compusului (elementului) ce se determină și masa moleculară a precipitatului (forma cîntărită), ținînd seama de indicii atomilor sau moleculelor. Acest raport este independent de masa probei, fiind o constantă care poate fi calculată o dată pentru toate determinările de același tip și poartă numele de *factor de transformare* sau *factor gravimetric* fiind reprezentat prin simbolul, f_g. Prin urmare :

$$x = a \cdot f_g$$

f_g este constant numai dacă forma cîntărită și forma determinată nu sînt schimbate. La calcularea factorului de transformare, masele moleculare (atomice) trebuie să fie luate cu indicii existenți în moleculă, adică să conțină același număr de atomi de element, ori de molecule de compus sau de radicali ce se găsesc în molecula respectivă. Semnificația fizică a factorului gravimetric se poate vedea dacă se face a egal cu 1 ; în acest caz $x = f_g$. Prin urmare, factorul de transformare reprezintă numărul de grame de compus (element) ce se determină, care corespunde la 1 g din forma cîntărită.

Dacă masa precipitatului este cîntărită cu o precizie la a patra zecimală, înseamnă că și factorul de transformare și toate rezultatele analitice absolute sînt de asemenea luate cu patru cifre după virgulă.

Acești factori și logaritmii lor zecimali se găsesc în tabele.

Într-o analiză, o importanță practică mai mare o prezintă conținutul procentual dintr-un element (compus) (într-o substanță dată) decît conținutul absolut. Dacă se notează procentajul cerut cu p și masa substanței luate spre analiză cu A, se poate face următorul raționament :

— dacă A grame din substanță inițială conține $a \cdot f_g$ grame de substanță căutată, atunci 100 grame de substanță inițială vor conține p grame din substanța căutată, de unde :

$$p = \frac{a \cdot f_g \cdot 100}{A} \%.$$

Rezultatele analitice se exprimă în procente de elemente, de ioni sau de oxizi metalici și de anhidride acide. Numai în cazul metalelor prețioase sau a apelor minerale rezultatele se raportează la 1 000 g sau la 1 000 centimetri cubi (‰). Procentele se dau, în mod obișnuit, cu două zecimale ; ultima zecimală se rotunjește în plus sau în minus cu o unitate. Pentru o analiză bine efectuată, suma constituenților se află între 99,70 și 100,50%. În general, pentru silicați, suma depășește 100 iar pentru aliaje și substanțe fără oxigen este mai mică decît 100.

Scanned with OKEN Scanner

4.9.2. Aflarea formulei brute a unei substanțe din date analitice.

Prin determinarea procentuală a constituenților unei substanțe se poate rezolva problema aflării formulei brute ale acestei substanțe. Procentele reprezintă grame de constituenți ce se găsesc în 100 g substanță. Dacă aceste procente se împart cu masele ionilor, atomilor sau moleculelor corespunzătoare, se obțin niște numere care reprezintă numărul de ioni-grame, de atomi-grame sau de moli din 100 grame substanță analizată. Împărțind fiecare din aceste numere cu cel mai mic dintre ele, se obțin indicii atomilor, radicalilor sau moleculelor din formula chimică brută a acelei substanțe. Deoarece acești indici sînt totdeuna numere întregi, atunci cînd se vor obține numere fracționare se vor multiplica cu 2, 3, 4—ș.a.m.d., pînă cînd toți acești indici devin numere întregi sau foarte aproape de numere întregi. Formula brută propusă poate fi controlată prin determinarea masei moleculare a substanței. De exemplu, se stabilește formula brută a cristalohidratului care conține 9,80%Mg, 13,00%S, 26,00%O și 51,20% apă.

$$\begin{array}{ll} Mg - 9{,}80 : 24 = 0{,}40 & 0{,}40 : 0{,}40 = 1 \\ S \ -13{,}00 : 32 = 0{,}40 & 0{,}40 : 0{,}40 = 1 \\ O \ -26{,}00 : 16 = 1{,}60 & 1{,}60 : 0{,}40 = 4 \\ H_2O - 51{,}20 : 18 = 2{,}80 & 2{,}80 : 0{,}40 = 7 \end{array}$$

Raportul dintre componenți în cristalohidrat este:

$$1Mg : 1S : 4O : 7H_2O$$

Formula brută a acestui compus va fi: $MgSO_4 \cdot 7H_2O$.

Cînd rezultatele procentuale sînt redate sub formă de oxizi atunci se află indicii moleculelor de oxizi și se prezintă formula brută sub formă de compus alcătuit din oxizi metalici și oxizi metaloidici.

În cazul cînd substanța analitică nu este pură, cum sînt minereurile, stabilirea formulei chimice în acest mod este mai dificilă.

4.9.3. Analiza indirectă

Analiza cantitativă a unui amestec de două sau mai multe substanțe poate fi efectuată prin metodele așa-numitei *analize indirecte*, în care forma cîntărită nu se obține dintr-un singur compus ci din doi sau mai mulți compuși care alcătuiesc amestecul. În acest caz, calcularea rezultatelor analizei se reduce la alcătuirea și rezolvarea unui sistem de ecuații. Se dă ca exemplu determinarea ionului Cl^- dintr-un amestec de clorură de sodiu și clorură de potasiu, prin precipitare cu azotat de argint. Se cîntărește clorura de argint care s-a format prin precipitarea atît a ionilor Cl^- din clorura de sodiu cît și a ionilor Cl^- din clorura de potasiu. Se notează cantitatea de clorură de argint obținută cu *a*, iar cantitatea de amestec luată în analiză cu *A*.

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvarea este următoarea:

Dacă x=cantitatea de NaCl, atunci $A-x$=cantitatea de KCl

1 mol NaCl → 1 mol AgCl

x grame NaCl ..... $x \cdot \frac{AgCl}{NaCl}$

---

1 mol KCl → 1 mol AgCl

$A-x$ grame KCl ..... $(A-x) \cdot \frac{AgCl}{KCl}$

$$x \cdot \frac{AgCl}{NaCl} + (A-x) \cdot \frac{AgCl}{KCl} = a.$$

Se rezolvă această ecuație și se află x=grame NaCl, apoi, scăzînd din A pe x se află grame KCl.

Se poate raporta apoi la sută.

Problema se rezolvă lucrînd și cu un sistem de două ecuații:

x=grame NaCl; y=grame KCl

$$x + y = A$$

$$x \cdot \frac{AgCl}{NaCl} + y \cdot \frac{AgCl}{KCl} = a.$$

Metoda indirectă de analiză nu dă rezultate foarte exacte. O condiție care se pune este aceea ca amestecul inițial să fie format din constituenți puri. O eroare neînsemnată la cîntărirea precipitatului obținut, cît și rotunjirile de coeficienți ai necunoscutelor x și y se resfrîng asupra rezultatelor care variază de cîteva ori.

Aplicarea metodei indirecte este cu totul inadmisibilă în cazurile în care cantitatea unuia dintre constituenții amestecului este foarte mică în comparație cu celălalt constituent.

Metodele indirecte cer o atenție deosebită; ele se utilizează numai atunci cînd nu se pot folosi metodele directe de separare.

Probleme

1. Să se calculeze factorul de transformare pentru calcularea rezultatelor la determinarea magneziului și oxidului de magneziu din pirofosfat de magneziu.

R=0,2185; 0,3623

Scanned with OKEN Scanner

2. Factorul pentru determinarea nichelului sub formă de NiO este egal cu 0,7858, iar pentru determinarea sub formă de $NiC_8H_{14}N_4O_4$ este egal cu 0,2032. Să se calculeze eroarea relativă % la cîntărirea precipitatului cînd se determină un gram de nichel (utilizînd ambele metode), atunci cînd balanța permite o cîntărire cu o exactitate de $\pm 10^{-4}$ g.

R= $7{,}9 \cdot 10^{-3}$ % și $2{,}0 \cdot 10^{-3}$ %.

3. Ce cantitate de minereu trebuie să se ia la determinarea conținutului de zinc pentru ca, masa precipitatului calcinat de $Zn_2P_2O_7$ înmulțită cu 100 să arate conținutul procentual de zinc din minereu ?

R=0,4291 g.

4. La analiza unui minereu de crom s-a luat o cantitate de substanță egală numeric (în grame) cu jumătate din factorul de transformare și s-au obținut 0,1683 g Cr_2O_3 care este conținutul procentual de crom în proba cercetată ?

R=33,66 %

5. Să se stabilească formula brută a unei substanțe în compoziția căreia intră azot, oxigen, carbon și hidrogen în raporturi de masă 7 : 4 : 3 : 1.

R= $CO(NH_2)_2$

6. Să se determine formula chimică a unei substanțe care conține 82,50% C și 17,50% H, dacă densitatea acestui gaz față de azot este 2,07 ?

R= C_4H_{10}

7. La analiza unui silicat de magneziu s-a găsit 57,14% MgO. Dacă se admite că în acest silicat conținutul de MgO și de SiO_2 însumează 100, să se stabilească formula brută a lui.

R= $(MgO)_2\ SiO_2$

8. Pentru analiza unui amestec de carbonat de bariu și carbonat de calciu chimic pur, s-au cîntărit 0,6374 g substanță. Ionii Ba^{2+} și Ca^{2+} din probă au fost transformați în sulfați prin tratare cu acid sulfuric. Precipitatul calcinat de sulfat de bariu+sulfat de calciu a cîntărit 0,7629 g. Să se calculeze compoziția procentuală a amestecului.

R=92,01% $BaCO_3$; 7,99% $CaCO_3$

Scanned with OKEN Scanner

9. Un amestec de clorură de sodiu și clorură de potasiu conține 50% ioni Cl^-. Să se calculeze conținutul procentual în clorură de sodiu și clorură de potasiu din amestec.

R=18,02% NaCl; 81,98% KCl

10. Cîtă substanță ce conține 60% sulfat de sodiu și 40% sulfat de potasiu trebuie să se ia la analiză pentru ca prin reacția cu clorură de bariu să se obțină 0,2100 g sulfat de bariu?

R=0,1381 g.

Scanned with OKEN Scanner

5
ELECTROGRAVIMETRIA

Aproape fiecare tip de proces chimic include un anumit gen de transfer de sarcină, ceea ce demonstrează că întreaga analiză chimică este de natură electrochimică. În vorbirea curentă, analiza electrochimică presupune utilizarea unui mijloc electric extern capabil să inducă transferul de sarcină în sistemul chimic, cu scopul de a detecta sau a determina constituenţii sistemului.

Din grupa metodelor electrochimice fac parte şi acele tehnici de analiză care se bazează pe electrodepunere, adică acele procedee analitice în care la trecerea curentului electric prin soluţie are loc depunerea pe suprafaţa unuia dintre electrozi a unui metal sau a unui oxid.

Electrogravimetria este o metodă electrochimică de analiză cantitativă ce se bazează pe cîntărirea substanţei depuse pe unul dintre electrozi (catod sau anod) în urma electrolizei. Rezultă deci, că electrogravimetria este un procedeu de analiză gravimetrică în care agentul de precipitare este curentul electric.

Printr-o stabilire judicioasă a tensiunii de electroliză, a densităţii de curent, a electrolitului inert şi a timpului necesar electrolizei se pot extrage cantitativ ionii metalici dintr-o soluţie, prin depunere sub formă de metal pe catod sau ca oxid pe anod.

Diferenţa de masă a electrodului (după electroliză şi înaintea electrolizei) reprezintă masa metalului sau a oxidului depus.

5.1. Electroliza

Termenul *electroliză* (desfacere cu ajutorul curentului electric) include toate fenomenele ce apar la electrozi, într-o celulă electrolitică (dispozitiv în care se produce electroliza şi constă dintr-un vas prevăzut cu doi electrozi, în care se introduce soluţia de analizat).

La introducerea a doi electrozi confecţionaţi dintr-un metal nobil (de obicei platină) sau din cărbune, dintre care unul încărcat pozitiv, iar celălalt negativ (cu ajutorul unei surse de curent continuu) în soluţia unui electrolit, mişcarea ionilor devine ordonată. Astfel, la trecerea curentului, cationii sînt dirijaţi spre catod (electrodul negativ) iar anionii spre anod (electrodul pozitiv). La electrozi au loc reacţiile dintre ioni şi electrod (prin cedare sau acceptare de electroni). Dacă, de exemplu, se consideră un electrolit de forma M_mN_n, ce prin

dizolvare în apă formează m cationi M^{n+} și n anioni N^{m-}, reacțiile principale la cei doi electrozi vor fi:

$$mM^{n+} + mne^- \rightarrow mM \quad \text{(la catod)}$$

$$nN^{m-} - nme^- \rightarrow nN \quad \text{(la anod)}$$

În unele cazuri, procesul de electroliză se desfășoară astfel, încît la catod și la anod nu se formează produșii de electroliză a substanței dizolvate, ci produșii de electroliză ai apei (hidrogenul și oxigenul). În alte cazuri, electroliza este un proces mai complicat datorită diverselor reacții secundare ce pot avea loc în celula electrolitică, în apropierea electrozilor.

5.1.1. Legile electrolizei (ale lui Faraday).

Aceste legi se bazează pe o serie de observații făcute de către Faraday referitoare la electroliză și care se pot enunța în felul următor:

— cantitățile de substanțe depuse sau dizolvate la electrozi sînt proporționale cu cantitatea de electricitate ce trece prin soluția electrolizată;

— cantitățile de substanțe depuse sau dizolvate la electrozi, atunci cînd se trec cantități egale de electricitate prin electroliți diferiți, sînt proporționale cu echivalenții chimici ai substanțelor.

Cele două legi pot fi însumate într-o relație de forma:

$$Q = \frac{I m_E \cdot t}{F}$$

în care:

Q este masa în grame de substanță depusă;
m_E — masa echivalentă, în grame;
I — intensitatea curentului, în amperi;
t — timpul de trecere al curentului, în secunde;
F — constanta lui Faraday, egală cu aproximativ 96 500 coulombi.

Raportul m_E/F, pentru o anumită substanță, este constant și poartă numele de *echivalent electrochimic*. Echivalenții electrochimici reprezintă cantitățile de substanțe depuse sau dizolvate la electrozi, atunci cînd trece prin soluție o cantitate de electricitate egală cu un coulomb.

5.1.2. Definirea termenilor utilizați în electroliză.

În procesul de electroliză apar mai multe mărimi electrice care vor fi definite în cele ce urmează.

Potențial de electrod

Cufundînd o bară metalică, de exemplu de zinc, într-o soluție de sulfat de zinc, ca în figura 45, atunci pe suprafața metalului apar procesele care duc la formarea așa numitului strat dublu electric.

$$Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^-$$

Atomii de zinc tind să părăsească bara trecînd în soluţie ca ioni, deci se oxidează cedînd electroni care vor rămîne la suprafaţa barei (sînt notaţi prin semnul — în partea stîngă a barei). În acelaşi timp, ionii de zinc tind să părăsească soluţia, depozitîndu-se ca atomi pe bara metalică. Trecerea ionilor în atomi se face prin cîştig de electroni, pe care îi iau de la bara metalică. Bara metalică (Zn), din exemplul dat, nu este altceva decît un electrod. Datorită diferenţei dintre potenţialele chimice ale celor două faze (solidă şi soluţie are loc trecerea ionilor din metal în soluţie sau invers; în felul acesta, electrodul metalic va căpăta sarcină electrică (negativă sau pozitivă). La suprafaţa electrodului vor fi atraşi ioni de semn contrar din soluţie, formînd astfel un strat dublu electric.

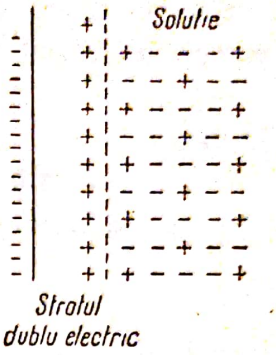


Fig. 45. Structura stratului dublu electric

După un timp, de la introducerea barei metalice în soluţie, se stabileşte un echilibru dinamic corespunzător unei forţe electrostatice sau unei diferenţe de potenţial existente la interfaţa dintre cele două faze (solidă şi soluţie). Diferenţa de potenţial ce apare la interfaţa metal-soluţie, în stare de echilibru dinamic, este o măsură a tendinţei sistemului respectiv (în cazul de faţă, Zn/Zn^{2+}) de a pierde electroni şi poartă numele de *potenţial de electrod*. Metale diferite au potenţiale de electrod diferite.

Un potenţial de electrod nu se poate măsura în valoare absolută, ci prin comparaţie cu un alt electrod luat drept referinţă. Pentru comparare s-a utilizat electrodul de hidrogen (cuplul $2H^+ \rightarrow H_2$) al cărui potenţial de electrod s-a considerat convenţional, ca avînd valoarea zero.

Electrodul de hidrogen este o lamă (bară) de platină acoperită electrolitic cu un strat de negru de platină, cufundată într-o soluţie în care $[H^+]$ este 1*m* (soluţie 1*m* de acid clorhidric) şi prin care se barbotează hidrogen gaz la presiunea de o atmosferă. În acest caz, diferenţa între potenţialele electrodului de zinc (la care concentraţia în ioni Zn^{2+} din soluţie a fost 1*m*) şi electrodul de hidrogen este de 0,760 volţi.

Considerînd potenţialul electrodului de hidrogen zero, atunci potenţialul cuplului Zn^{2+}—Zn este de 0,760 volţi. Metalul zinc este mai activ decît hidrogenul, adică trimite mai uşor ioni în soluţie. Ţinînd cont de recomandările Uniunii Internaţionale de Chimie Pură şi Aplicată (I.U.P.A.C.) se atribuie semnul negativ potenţialelor de electrod ale sistemelor în care metalul este mai activ (cum este de exemplu zincul). Urmează deci că potenţialul de electrod al sistemului $Zn—Zn^{2+}$ va fi —0,760 volţi.

În afară de natura sistemelor respective, valoarea potenţialului de electrod este influenţată de temperatură şi de activitatea (concentraţia) ionilor în soluţie. De cele mai multe ori nu se ia în considerare efectul temperaturii.

Pentru a căpăta expresia potenţialului de electrod, se porneşte de la condiţia generală de echilibru, conform căreia nu poate să aibă loc nici un lucru util, cînd energia liberă a sistemului este zero ($-\Delta G=0$).

Scanned with OKEN Scanner

Energia liberă este definită ca fiind diferența între doi factori: factorul energie (entalpia) și factorul probabilitate (entropia), după expresia:

$$G = H - TS$$

în care:

G este energia liberă;
H — entalpia;
T — temperatura absolută;
S — entropia;

iar variația energiei libere la temperatură și presiune constante, este dată de:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Convențional, ambii factori sînt favorabili unei reacții spontane și deci ΔH este negativ ΔS este pozitiv și deci, ΔG este negativ.

Într-un sistem chimic oarecare, scăderea energiei libere dovedește existența unei reacții spontane. Dacă sistemul ajunge la echilibru, nu se mai poate obține un lucru util:

$$-\Delta G = 0.$$

În cazul proceselor de electrod, în afara lucrului corespunzător variației potențialului chimic $\Delta\mu$ se mai efectuează și un lucru electric datorit trecerii ionilor prin stratul dublu electric. Lucrul electric efectuat, la străbaterea unui mol de ioni, cu sarcină z, a unei diferențe de potențial E, este egal cu zFE (F = =constanta lui Faraday). Suma algebrică dintre lucrul chimic și lucrul electric poartă numele de *potențial electrochimic* $\Delta\bar{\mu}$:

$$-\Delta G = \Delta\mu + zFE = \Delta\bar{\mu}.$$

Atunci cînd se stabilește echilibrul dinamic la contactul metal-soluție, $-\Delta G=0$ și deci:

$$\Delta\bar{\mu} = \Delta\mu + zFE = 0$$

Variația potențialului chimic $\Delta\mu$ este:

$$\Delta\mu = \mu_{\text{metal}} - \mu_{\text{soluție}},$$

luată convențional în sensul acesta. S-ar putea tot așa de bine să se scrie invers, adică:

$$\Delta\mu = \mu_{\text{soluție}} - \mu_{\text{metal}}.$$

Potențialul chimic al ionilor în soluție depinde de activitatea acestora după relația:

$$\mu_{\text{soluție}} = \mu_0 + RT \ln a$$

Scanned with OKEN Scanner

în care:

μ_0 este potențialul soluției în condiții standard;
a — activitatea ionilor în soluție;
R — constanta gazelor;
T — temperatura absolută.

Făcînd înlocuirile în expresia variației potențialului electrochimic, se obține:

$$\mu_{metal} - \mu_0 - RT \ln a + zFE = 0$$

$$E = \frac{\mu_0 - \mu_{metal}}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln a.$$

Pentru un anumit electrod, primul termen din această egalitate este constant și este înglobat într-o constantă E_0. În felul acesta, expresia finală, ce reprezintă potențialul de electrod (ecuația lui N e r n s t) se poate scrie astfel:

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln a$$

în care:

E este potențialul de electrod, în volți;
E_0 — potențialul normal (standard) de electrod, în volți;
R — constanta gazelor egală cu 8,314 Jouli/grad-mol;
T — temperatura absolută, în grade Kelvin;
z — valența ionilor metalici;
F — constanta lui Faraday, egală cu aproximativ 96 500 coulombi;
a — activitatea ionilor în soluție, în moli/litru.

Potențialul normal de electrod. E_0 este potențialul la care se încarcă un electrod imersat într-o soluție, ce conține ionii săi, la o activitate egală cu unitatea.

Valorile relative ale potențialelor normale se determină, așa cum s-a arătat mai înainte, în raport cu electrodul de hidrogen. Cunoașterea valorilor potențialelor normale de electrod permite compararea diferiților electrozi, între ei.

În tabelul XVII sînt date potențialele normale (standard) de electrod pentru cele mai utilizate sisteme, de unde se observă tendința diferiților electrozi de a ceda sau capta electroni, după cum valorile acestor potențiale sînt negative sau pozitive.

Trecîndu-se la logaritmi zecimali și considerînd temperatura de 25 °C, expresia lui N e r n s t capătă forma următoare:

$$E = E_0 + \frac{0{,}059}{z} \lg a.$$

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul XVII

Potențialele standard pentru reacții la electrod la 25 °C

$M^{n+} ne^- = M$

Ion	Au^+	Au^{3+}	Pt^{2+}	Pd^{2+}	Hg^{2+}	Ag^+	Hg_2^{2+}
E_0, volți	+1,70	+1,50	+1,20	+0,99	+0,86	+0,80	0,79
Ion	Cu^+	Cu^{2+}	Bi^{3+}	Sb^{3+}	Sn^{4+}	$2H^+$	Pb^{2+}
E_0, volți	+0,52	+0,34	+0,20	+0,10	+0,05	±0,00	−0,13
Ion	Sn^{2+}	Mo^{3+}	Ni^{2+}	Co^{2+}	Cd^{2+}	Fe^{2+}	Ga^{3+}
E_0, volți	−0,14	−0,20	−0,25	−0,28	−0,40	−0,44	−0,53
Ion	Cr^{3+}		Zn^{2+}	Nb^{3+}	V^{2+}	Mn^{2+}	Zr^{4+}
E_0, volți	−0,71		−0,76	−1,10	−1,18	−1,18	−1,53
Ion	Ti^{2+}	Al^{3+}	Hf^{4+}	U^{3+}	Be^{2+}	Np^{3+}	Th^{4+}
E_0, volți	−1,63	−1,66	−1,70	−1,80	−1,85	−1,86	−1,90
Ion	Pu^{3+}	Sc^{3+}	Lu^{3+}	Am^{3+}	Y^{3+}	Mg^{2+}	La^{3+}
E_0, volți	−2,07	−2,08	−2,25	−2,32	−2,37	−2,37	−2,52
Ion	Gd^{3+}	Sm^{3+}	Nd^{3+}	Ce^{3+}	Na^+	Ca^{2+}	Sr^{2+}
E_0, volți	−2,40	−2,41	−2,44	−2,48	−2,71	−2,87	−2,89
Ion	Ba^{2+}	Ra^{2+}	Cs^+	Rb^+	K^+	Li^+	
E_0, volți	−2,90	−2,92	−2,93	−2,93	−2,93	−3,05	

La concentrații mici ale ionilor metalici, factorul de activitate tinde către 1 și atunci activitatea poate fi considerată aproximativ egală cu concentrația. În acest caz, relația lui N e r n s t se poate scrie:

$$E = E_0 + \frac{0{,}059}{z} \lg C.$$

Celula galvanică. Un sistem format din doi electrozi, așa cum este arătat în figura 46, poartă numele de *celulă.*

În paharul din dreapta se află o soluție a unei sări de zinc (activitatea ionilor Zn^{2+} este 1*m*) în care este introdusă o bară de zinc, iar în paharul din stînga este

o soluție a unei sări de cupru (activitatea ionilor Cu^{2+} este 1*m*) în care s-a introdus o bară de cupru. Firele ce pornesc de la cele două bare conduc la un ampermetru. Circuitul este completat prin conectarea celor două soluții cu ajutorul unei așa numite *punți de sare*. Această punte poate fi un tub în formă de U, ce conține o soluție saturată a unei sări, cum este clorura de potasiu.

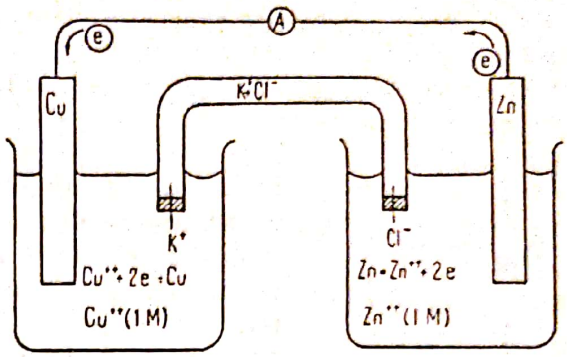


Fig. 46. Celulă galvanică

Atomii de zinc au tendință mai mare de a trimite ioni în soluție decît atomii de cupru ($E_{0(Zn^{2+}/Zn)} = -0{,}760$ volți iar $E_{0\,(Cu^{2+}/Cu)} = +0{,}340$ volți). În felul acesta, atomii de zinc părăsind bara prin trecerea în soluție sub formă de ioni, cedează electroni care pot trece prin firul exterior de la bara de zinc la bara de cupru, deoarece aici există tendință inversă ca ionii de cupru să ia electroni pentru a se depune pe electrod sub formă de atomi. Existînd posibilitatea ca electronii de la bara de zinc să fie preluați de către cuplul $Cu^{2+} - Cu$, atunci va trece mai mult zinc în soluție. Scurgerea curentului prin firul exterior este completată în interiorul celulei, prin difuzia ionilor Cl^- de la KCl în paharul din dreapta, iar ionii K^+ difuzează în paharul din stînga. Cu ampermetrul se măsoară curentul electric care a luat naștere (scurgerea de electroni).

O celulă ce acționează în acest mod, adică prin apariția de reacții spontane la fiecare electrod și a cărei energie chimică este convertită în energie electrică, se numește *celulă galvanică*.

Dacă se înlocuiește ampermetrul cu un voltmetru, atunci se măsoară potențialul sau voltajul celulei, care de fapt este o diferență de potențial existentă între cei doi electrozi sau *tensiune electromotoare*.

Celula galvanică poate fi formată și din doi electrozi care sînt imersați în aceeași soluție electrolitică. Astfel, dacă în soluție de concentrație 1*n* de clorură de zinc se cufundă o bară de zinc și una de platină saturată cu clor (figura 47), atunci între cei doi electrozi se produce o diferență de potențial.

Mărimea tensiunii electromotoare a celulei galvanice se poate calcula cu ajutorul potențialelor normale de electrod (din tabele XVII). De exemplu, pentru celula formată din bare de cupru și zinc ce au fost imersate în soluțiile unor săruri ale acestor elemente, de concentrații 1*n*, tensiunea electromotoare va fi

$$E = E_{0\,(Cu^{2+}/Cu)} - E_{0\,(Zn^{2+}/Zn)} = 0{,}340 - (-0{,}760) = 1{,}100\ V$$

Pentru celula formată din bare de zinc și de platină saturată cu clor, cufundate în soluție normală de clorură de zinc, tensiunea electromotoare este:

$$E = E_{0\,(Cl_2/2Cl^-)} - E_{0\,(Zn^{2+}/Zn)} = 1{,}360 - (-0{,}760) = 2{,}120\ V$$

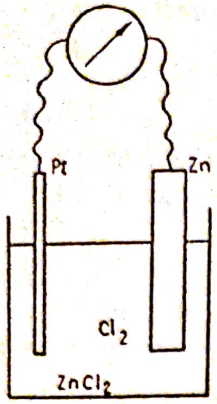


Fig. 47. Celulă galvanică

Celulele galvanice se notează prin simboluri convenționale. De exemplu, celula cupru-zinc se reprezintă în felul următor:

$$(+)\,Cu \mid Cu^{2+} \parallel Zn^{2+} \mid Zn^{(-)}$$
$$E_1 \quad E_3 \quad E_2$$

Citind de la stînga la dreapta această notație se observă că se indică prima dată, electrodul din stînga, urmat de ionii din soluție în echilibru cu acest electrod; apoi se specifică, electrodul din dreapta, arătînd reversibilitatea fenomenului, adică sînt notați prima dată ionii din soluție și apoi metalul. Linia verticală (care poate să se înlocuiască și printr-o linie oblică sau prin punct și virgulă) indică limita de fază de-a lungul căreia există un potențial (E_1 și E_2). Linia dublă indică o joncțiune a două faze lichide de-a lungul căreia există un potențial E_3 (potențialul de joncțiune lichid) care se poate neglija în anumite condiții (dacă soluțiile celor două semicelule sînt asemănătoare și dacă se întrebuințează o punte de sare).

În cazul în care nu există diferență de potențial între cele două faze, atunci ele sînt separate printr-o, virgulă, așa cum este cazul electrodului de hidrogen:

$$Pt,\ H_2 \mid H^+$$

În acord cu cele stabilite de I.U.P.A.C., procesele de electrod se scriu ca procese de reducere, iar potențialele de electrod au semnul + sau — după cum metalul poate avea sarcina plus sau minus în comparație cu hidrogenul.

Celula electrolitică. În celulele galvanice, reacțiile la electrod apar spontan; astfel de celule putînd să funcționeze ca surse de energie electrică pentru alte sisteme (pile electrice).

În cazul în care, reacțiile la electrod sînt forțate să aibă loc în mod invers decît cel în spre care ele tind să apară spontan, celula este denumită *celulă electrolitică*. Această inversare se realizează prin aplicarea unei diferențe de potențial exterioare (tensiuni electromotoare).

O celulă dată poate funcționa fie ca o celulă galvanică, fie ca o celulă electrolitică depinzînd de mărimea diferenței de potențial aplicată în exterior.

Se consideră următorul exemplu:

$$(+)Ag \mid Ag^+ \parallel Cu^{2+} \mid Cu^{(-)}$$

Reacțiile la electrozi și reacția celulei sînt:

$$2\,Ag^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2\,Ag \qquad E_{0_1} = +\,0{,}800\ V$$
$$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu \qquad E_{0_2} = +\,0{,}340\ V$$

$$2\,Ag^+ + Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2\,Ag \qquad E_{0\,(1-2)} = +\,0{,}460\ V$$

Reacția celulei tinde să apară spontan de la stînga la dreapta, iar polaritatea electrodului de Ag ar fi în acest caz pozitivă. Dacă se aplică în exterior o diferență de potențial, opusă celulei, mai mică decît 0,460 V, reacția are loc așa cum a fost indicată mai sus și celula este galvanică. Dacă se conectează la celulă o sursă de curent cu o diferență de potențial mai mare decît 0,460 V. cu polul negativ conectat la bara de cupru și cu cel pozitiv conectat la bara de argint, reacția va avea loc de la dreapta la stînga. Astfel, cuprul se va depozita pe electrodul din dreapta, iar argintul (electrodul din stînga) se va dizolva.

Reacțiile sînt astfel forțate să aibă loc în direcție opusă, decît cea indicată în formularea de mai sus pentru celula galvanică, iar celula este de data aceasta o celulă electrolitică.

Din cauza direcțiilor opuse de scurgere a electronilor în celulele galvanice și electrolitice, apar uneori confuzii în ceea ce privesc semnele. Catodul este definit ca electrodul la care apare reducerea, iar anodul este electrodul la care apare oxidarea. Prin urmare, în celula galvanică de mai sus, cuprul este anodul, iar argintul catodul ; pe cînd în celula electrolitică, cuprul este catodul și argintul, anodul. Catodul care deseori este considerat ca un electrod negativ al celulei, de fapt este negativ numai în celula electrolitică ; polaritatea sa este pozitivă în celula galvanică. Polaritatea electrozilor în cele două tipuri de celule este însemnată astfel:

	Catod	Anod
celula galvanică	+	−
celula electrolitică	−	+

În mod obișnuit într-o electroliză, electrozii celulei electrolitice sînt inerți. De exemplu, dacă se determină, prin depunere electrolitică, cuprul, dintr-o soluție de sulfat de cupru cei doi electrozi pot fi de platină.

5.1.3. Polarizare.

În procesul depunerii electrolitice a metalelor se pot deosebi patru etape :

— transportul ionilor spre electrozi (prin difuzie, convecție și migrare) ;

— deshidratarea ionilor sau desfacerea ionilor complecși, în zona de reacție a electrodului ;

— neutralizarea ionilor pe suprafața electrodului ;

— trecerea atomilor rezultați în forme stabile.

Datorită tuturor acestor procese, la trecerea curentului prin celula electrolitică, condițiile de echilibru stabilite inițial între soluție și suprafața electrodului se modifică.

Această stare de existență a electrozilor, în afara celei de echilibru, a fost numită *stare polarizată* (*electrozi polarizați*). Polarizarea electrozilor se poate produce din diverse cauze, dar întotdeauna va avea ca urmare deplasarea tensiunii de descompunere spre valori mai negative la catod și respectiv spre

valori mai pozitive la anod. *Tensiunea de descompunere* este diferența de potențial (tensiunea electromotoare) aplicată la electrozi, necesară obținerii unei descompuneri electrolitice, adică tensiunea electromotoare necesară pentru a inversa tendința normală a scurgerii de electroni din celula galvanică.

Polarizarea electrozilor poate fi, *electrochimică*, *de concentrație* și *chimică*.

Polarizarea electrochimică este fenomenul prin care între electrozi indiferenți cufundați într-o soluție apare, datorită procesului de electroliză, o diferență de potențial.

Această diferență de potențial se numește *tensiune electromotoare de polarizare* și este atribuită apariției unei celule galvanice, care dă o tensiune electromotoare inversă.

Polarizarea electrochimică nu depinde de densitatea curentului aplicat și se observă atunci cînd pe electrozi se depun produșii de electroliză.

Polarizarea de concentrație este tensiunea electromotoare suplimentară care apare în soluție, datorită scăderii concentrației în ioni la interfața electrod-soluție, prin reacția lor cu electrodul.

Cantitatea de ioni depusă fiind mai mare decît cantitatea de ioni care se apropie de electrod prin difuzie, se creează o diferență de concentrație între porțiunea de soluție din imediata apropiere a electrodului și restul soluției. În echilibru cu electrodul sînt firește ionii din imediata vecinătate a lui.

La limita de separare a soluției cu concentrații diferite apare o diferență de potențial (tensiune electromotoare) suplimentară, exprimată astfel:

$$E = \frac{0{,}059}{z} \lg \frac{C_0}{C_1}$$

în care:

E este tensiunea electromotoare, în volți;
z — sarcina ionului sau numărul de electroni schimbați;
C_0 — concentrația din interiorul soluției, în moli/l;
C_1 — concentrația soluției din apropierea electrodului, în moli/l.

Valoarea polarizării de concentrație depinde de densitatea curentului ce trece prin soluție. La densități mici de curent, viteza de difuzie a ionilor este mare și în acest caz, concentrația ionilor din stratul de lîngă electrozi poate fi considerată egală cu concentrația întregii mase de soluție (polarizarea de concentrație nu are loc). Odată cu creșterea densității de curent, crește și polarizarea de concentrație, pînă la o anumită valoare a densității de curent (densitate de curent limită), după care valoarea polarizării de concentrație rămîne constantă. În soluții bine agitate, polarizarea de concentrație este mică.

Polarizarea chimică sau *supratensiunea de activare* (pe scurt este numită *supratensiune*) apare în procesul de electroliză, atunci cînd la unul dintre electrozi se eliberează un gaz. Existența supratensiunii de activare a fost atribuită unei reacții parțiale lente. Astfel, mecanismul ce conduce la supratensiunea hidrogenului poate fi explicat după cum urmează. Reacția principală din procesul

Scanned with OKEN Scanner

de electroliză constă în descărcarea ionilor de hidrogen la suprafața electrodului :

$$H^+ + e^- \rightleftharpoons H$$

Atomii de hidrogen rezultați, se combină între ei, pentru a forma molecule, pe suprafața electrodului :

$$H + H \rightleftharpoons H_2$$

sau :

H (suprafață) + $H^+ + e^- \rightleftharpoons H_2$ (desorbția electrochimică a gazului).

Există posibilitatea ca una dintre aceste trepte să nu decurgă instantaneu, necesitînd un surplus de tensiune electrică.

Mărimea supratensiunii de activare depinde de natura materialului electrodului, de starea fizică a suprafeței electrodului, de temperatură și de densitatea de curent. Ridicînd temperatura descreşte supratensiunea, în timp ce, mărind densitatea de curent crește supratensiunea.

5.1.4. Parametrii de care depinde efectuarea unei electrolize.

Factorii care au un rol preponderent în determinările electrogravimetrice sînt : tensiunea de electroliză, densitatea de curent, caracterul și concentrația soluției ce se electrolizează.

Tensiune de electroliză. Electroliza are loc atunci cînd între electrozi se stabilește o diferență de potențial (tensiune electromotoare) cunoscută sub denumirea de *tensiune de electroliză* și care se calculează ținînd cont de toate fenomenele ce au loc în celula electrolitică.

Tensiunea de electroliză poate fi considerată ca suma a trei termeni : tensiunea de descompunere, tensiunea suplimentară de polarizare (electrochimică, de concentrație și de activare) și tensiunea necesară pentru învingerea rezistenței băii electrolitice, adică :

$$E_{\text{electroliză}} = (E_a - E_c) + (w_c + w_a) + I \cdot R$$

în care :

$(E_a - E_c)$ este tensiunea de descompunere (E_a și E_c sînt potențialele de electrod, al anodului și respectiv al catodului), în volți ;

$(w_c + w_a)$ — supratensiunea de polarizare (w_c = supratensiunea catodului și w_a = supratensiunea anodului), în volți ;

$I \cdot R$ — tensiunea necesară pentru învingerea rezistenței băii electrolitice (I = intensitatea curentului, în amperi și R = rezistența în ohmi).

Densitatea de curent. Pentru a scurta timpul de electroliză și prin urmare, pentru a mări, rapiditatea unei determinări electrogravimetrice se cere ca intensitatea curentului să fie cît mai mare. Nu se poate totuși depăși o anumită limită, deoarece la densități de curent mari există posibilitatea atingerii potențialului de descompunere al altor ioni din soluție (cum sînt ionii de hidrogen) care prin reducere pe electrod se pun în libertate sub formă de gaz, ceea ce ar conduce la o aderare slabă a metalului pe electrod.

Valoarea densității de curent a unui electrod staționar depinde de mai mulți factori, după relația:

$$i = \frac{zFD}{(1-n_c)\,\delta}\,C$$

în care:

i este densitatea de curent, în amperi/cm²;
z — numărul de electroni participanți la procesul electrochimic;
F — constanta lui Faraday ≅ 96 500 coulombi;
D — coeficient de difuzie, în cm²/sec.;
n_c — numărul de transport al cationului care se reduce;
δ — grosimea stratului de difuzie;
C — concentrația în moli/*l*.

Din această expresie se vede că pentru un anumit ion, de o anumită concentrație, valoarea densității de curent crește dacă coeficientul de difuzie și numărul de transport al ionului sînt mari, iar grosimea stratului de difuzie este mică. Creșterea valorii coeficientului de difuzie se poate realiza prin încălzirea soluției, iar grosimea stratului de difuzie scade prin agitarea soluției.

În cazul electrozilor rotativi, (care prin rotirea lor servesc la agitarea soluției) densitatea de curent variază și cu numărul de rotații al electrozilor și anume, crește cînd numărul de rotații crește.

Soluția de electroliză. Soluția supusă electrolizei trebuie să fie astfel aleasă încît să nu dea naștere la reacții secundare sau la procese de electrod care să împiedice depunerea normală a metalului la catod. Se recomandă ca ionul metalic să fie la valența sa maximă, deoarece depozitele catodice obținute în aceste condiții sînt în general de calitate mai bună; ionul în această stare acționează ca oxidant, anihilînd acțiunea hidrogenului la catod.

Se preferă ca sarea metalului ce se determină să fie sulfat, deoarece descărcarea anionului SO_4^{2-} produce mai puține reacții secundare și inconveniente decît a ionului Cl^-, dintr-o clorură sau a ionului NO_3^-, dintr-un azotat.

Se evită soluțiile prea concentrate care ar da un depozit catodic de grosime foarte mare, neaderent și care ar include impurități. Se întrebuințează îndeosebi concentrațiile de 0,1—0,5 g ion metalic la 200 cm³ soluție (volum de lucru.)

Un factor important este aciditatea soluției. În special la determinarea ionilor metalici ce aparțin unor sisteme cu potențiale normale de electrod mai negative decît hidrogenul, se utilizează soluții alcaline sau un mediu de acizi

organici, puțin disociați ; sînt însă unele metale ca : plumbul, staniul, cadmiul, care dau supratensiuni mari pentru hidrogen și se pot depune în mediu acid. Metalele cu un potențial normal positiv față de hidrogen sînt depuse din mediu acid. În unele cazuri, este necesar să se introducă în electrolit substanțe speciale care previn perturbațiile ce apar în urma degajării gazelor. Pentru prevenirea degajării oxigenului sau a clorului la anod, se introduc în soluție diferiți reductori ca : acid tartric, aldehidă formică, clorhidrat de hidroxilamină ș.a.

Pentru prevenirea degajării hidrogenului la catod se folosesc diferiți oxidanți, care fac ca electroliza să poată fi efectuată în soluții puternic acide, fără să se simtă influența dăunătoare a hidrogenului. Ionii de hidrogen sînt îndepărtați din stratul de lîngă catod în urma reacției cu oxidantul.

$$4H^+ + O_2 + 4e^- \rightleftharpoons 2\,H_2O$$

Drept oxidant se folosește mai frecvent persulfatul de amoniu.

Depunerile de metale.

O mare importanță pentru electroliză o are caracterul stratului metalic depus. Pe catod metalul poate să se depună sub formă macrocristalină, pulverulentă sau spongioasă și sub formă microcristalină. Caracterul depunerii depinde de o serie de factori, printre care cel mai însemnat este densitatea de curent. Depunerile macrocristaline se formează la densități foarte mici ale curentului ; uneori însă datorită existenței unor proeminențe pe catod, are loc un proces de electroliză foarte intens, în urma căruia metalele se depun sub formă de macrocristale aciculare. Cristalele aciculare au o aderență foarte redusă iar la spă are și uscare cad ușor, denaturînd rezultatele analizei.

Depunerile pulverulente sau spongioase se obțin la densități mari ale curentului, cînd o dată cu depunerea metalului pe catod se degajă și hidrogenul. Aceste depozite, ca și cele aciculare, nu aderă bine pe catod și de aceea nu sînt practice pentru analiză.

Cele mai comode pentru analiza prin electroliză sînt depozitele microcristaline, care se obțin prin folosirea de soluții adecvate și respectarea regimului corespunzător de densitate de curent, de temperatură și de agitare. Depunerile microcristaline au o aderență foarte mare pe electrozi și astfel, un electrod acoperit cu depozit microcristalin poate fi ușor spălat și uscat. Depuneri foarte rezistente și omogene se obțin prin electroliza sărurilor complexe. Prin complexare, concentrația unui ion metalic scade foarte mult, datorită formării de ioni complecși stabili (puțin disociați). Micșorarea concentrației ionilor este legată de deplasarea sensibilă a potențialului de electrod în sens negativ în comparație cu potențialul normal.

În cazul electroliților simpli, cationii se deplasează spre catod nu numai sub influența difuziei ci și datorită fenomenului de migrare al ionilor. În aceste soluții viteza de formare a atomilor din ioni este foarte mare și de aceea se va produce o depunere foarte intensă a metalului.

Metalele mai pot fi depuse și sub formă de amalgame atunci cînd se folosește un catod de mercur.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru obținerea de depuneri electrolitice rezistente este necesar ca :

— să se efectueze electroliza la potențiale mai mari decît potențialul de degajare al hidrogenului pe metalul depus ;

— să se efectueze electroliza la densități de curent medii (0,001—0,01 amperi/cm²) ;

— să se efectueze electroliza în condițiile de depunere lentă a metalului (de ex. din complecși).

Depunerile de oxizi.

Într-o electroliză nu întotdeauna se depune metalul sub formă elementară, ci el se poate depune și sub formă de oxid. Cel mai frecvent caz întîlnit este depunerea plumbului pe anod, din soluție de azotat, sub formă de PbO_2. Depunerea pe anod se poate explica în felul următor. În soluție, în urma hidrolizei se formează ioni de PbO_2^{2-} :

$$Pb(NO_3)_2 + 2H_2O \rightleftharpoons H_2PbO_2 + 2HNO_3$$

$$H_2PbO_2 \rightleftharpoons 2H^+ + PbO_2^{2-}$$

care la electroliză se deplasează spre anod. Pe anod se pierd cei doi electroni și se obține bioxidul de plumb neutru :

$$PO_2^{2-} - 2e^- \rightarrow PbO_2$$

Analog cu plumbul reacționează manganul și bismutul, precum și cobaltul, taliul și plutoniul.

5.2. Aparatura și modul de lucru

Aparatura folosită în electrogravimetrie, este în principiu identică cu cea întrebuințată în orice electroliză. Componentele principale ale unui astfel de aparat sînt electrolizii și stativul de electroliză. Electrozii sînt confecționați dintr-un metal inatacabil, de obicei din platină și în special dintr-un aliaj platină-iridiu care este mult mai rezistent. Cu toate că electrozii de platină și de platină-iridiu corespund mai bine scopurilor electrogravimetrice, în unele cazuri și ei pot fi atacați, în special în soluții care conțin acid fluorhidric. De asemenea cînd se depune la catod un metal cu care platina poate forma aliaje ca : mercur, zinc, cadmiu, stibiu și staniu se recomandă acoperirea prealabilă a electrodului cu un metal adecvat, de exemplu cupru sau argint. Pentru anumite determinări se folosesc ca electrozi aliajele aurului, tantalului ș.a.

Forma electrozilor este foarte diferită ; electrozii întrebuințați astăzi curent sînt formați din doi cilindri de sită de platină, concentrici (catodul are dimensiunea cea mai mare), prevăzuți cu cîte o tijă din sîrmă de platină-iridiu, cu ajutorul căreia electrozii sînt fixați la stativul de electroliză și susținuți în

Scanned with OKEN Scanner

soluție. Se mai pot folosi electrozi în formă de fir în spirală sau elice drept anozi, sau electrozi de platină compacți, de cele mai variate forme.

Stativele de electroliză sînt în așa fel construite încît să servească la susținerea vasului cu soluția de analizat (de obicei un pahar) și a electrozilor fixați prin intermediul unor cleme speciale. Aparatul este prevăzut și cu un mic motoraș electric la care este fixat un agitator. Agitarea se poate realiza și prin rotirea unuia dintre electrozi.

Schema aparatului pentru analiza electrogravimetrică este prezentată în figura 48.

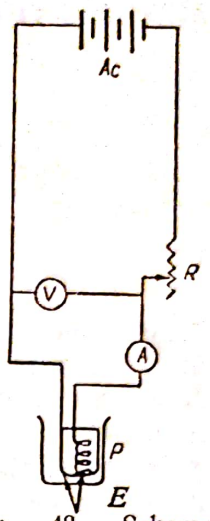


Fig. 48. Schema aparatului de electroliză:
Ac — acumulator; *E* — electrozi; *V* — voltmetru; *A* — ampermetru; *P* — pahar; *R* — rezistență.

Modul de lucru la un astfel de aparat este următorul: cei doi electrozi, bine curățați și uscați, se așează în stativul de electroliză; în prealabil, catodul a fost cîntărit la o balanță de precizie. Se așează paharul cu soluție de analizat în suportul său și se introduc electrozii în soluție, coborînd încet clemele lor de susținere sau ridicînd paharul. Se încălzește soluția la temperatura indicată, apoi se lasă să treacă curentul, potrivind intensitatea cu ajutorul rezistenței *R*.

Pentru a opri picăturile proiectate prin degajarea de gaze, în timpul electrolizei paharul se acoperă. Se lasă să treacă fără întrerupere curentul pînă cînd metatul din soluție s-a depus complet. Sfîrșitul electrolizei se termină luînd un volum foarte mic din soluție (o picătură) cu ajutorul unei pipete și căutînd printr-o reacție foarte sensibilă și caracteristică, dacă în soluție au mai rămas urme de metal analizat; în cazul cînd metalul care se depune are o culoare deosebită de a materialului din care este confecționat electrodul, se adaugă apă distilată în soluție și se observă apoi dacă pe tija catodului nou introdusă în soluție s-a mai depus metal. Durata electrolizei depinde de cantitatea de metal care se găsește în soluție, de intensitatea curentului, de agitare și de reacțiile secundare care pot lua naștere. După ce depunerea a avut loc complet, electrodul cu metalul depus se spală cu apă distilată de cîteva ori, schimbînd paharul fără întreruperea curentului; se usucă la temperatura de aproximativ 90 °C, într-un curent de aer cald și după răcire se cîntărește. Diferența dintre masa electrodului după și înaintea electrolizei reprezintă cantitatea de metal conținută în soluția de analizat.

În cazul cînd depunerea se face sub formă de oxid, prin cîntărire se află cantitatea de oxid și prin înmulțirea acestei cantități cu factorul de transformare, se află cantitatea de ioni analizați.

Electrodul se curăță apoi de substanța depusă prin dizolvare într-un dizolvant convenabil ales, de obicei un acid.

În decursul timpului au fost aduse multe îmbunătățiri acestor tehnici de depunere prin electroliză. Astfel S a n d introduce controlul potențialului catodului față de soluție, cu ajutorul unui electrod auxiliar. Ulterior, în aparatele moderne acest control este făcut automat cu ajutorul unor sisteme electromecanice sau electronice.

Scanned with OKEN Scanner

Metodele gravimetrice prezintă marea calitate de a fi metode exacte, dar au și un mare dezavantaj, necesitînd mult timp pentru efectuarea unei analize; de aceea, chimiștii și-au orientat cercetările lor și în această direcție. Astfel, în ultima vreme, s-au înregistrat progrese simțitoare în sensul studierii continue a variației masei substanțelor în funcție de temperatură și de timp. Prin introducerea de aparate adecvate acestui scop s-au înlăturat în mare parte dificultățile întîmpinate la efectuarea cercetărilor gravimetrice cu balanțele analitice obișnuite.

Analiza termică a venit în ajutorul analizei gravimetrice, impulsionînd cercetările în acest domeniu și dînd posibilitatea ca această metodă să prezinte o gamă mai largă de aplicații.

Inițial, metoda termică de analiză a fost introdusă în cercetarea de laborator, ca metodă de lucru pentru stabilirea compoziției substanțelor, pentru verificarea formulelor chimice obținute prin alte metode; astăzi, aplicabilitatea acestei metode este multiplă și variată.

Metodele termice de analiză au ca obiect studierea unor fenomene care au loc la încălzirea sau răcirea unei substanțe solide.

În decursul anilor au fost puse la punct numeroase asemenea metode dintre care cele mai utilizate sînt: *termogravimetria* (*TG*), *termogravimetria derivată* (*TGD*) și *analiza termică diferențială* (*ATD*).

6.1. Termogravimetria (TG)

În *termogravimetrie* se determină variația masei substanțelor în funcție de temperatură, prin încălzirea lor cu o viteză constantă. Multe substanțe chimice prin încălzire pierd treptat apa de umectare, apa de cristalizare, diverși compuși gazoși sau cîștigă oxigen; în felul acesta apar erori în analiză, dacă cercetătorul nu-și dă seama de existența acestor fenomene. Trasînd *termogramele* (curbele de termoliză, de piroliză sau termogravimetrice), prin care se urmărește variația masei în funcție de temperatură (masa=f(temp.)) se pot trage concluzii importante asupra transformărilor survenite în substanța cercetată.

Pentru trasarea termogramelor se folosesc *termobalanțele*, capabile să sesizeze variațiile de masă ale unei probe de substanță în funcție de temperatură.

Scanned with OKEN Scanner

Primele termobalanțe au fost destul de simple, confecționîndu-se prin racordarea unei balanțe obișnuite la un sistem de încălzire. Astăzi, termogramele sînt înregistrate automat.

Trasîndu-se grafic, variația masă-temperatură, se pot obține termograme ce pot avea aspectul celor prezentate în figura 49.

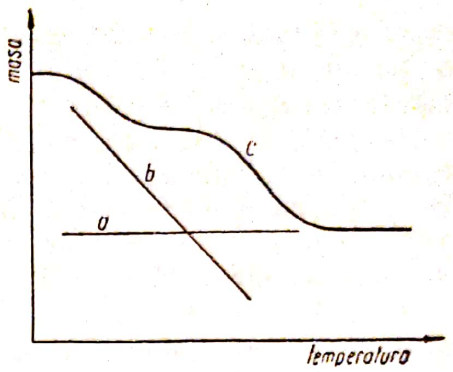


Fig. 49. Curbe termogravimetrice

Curba *a*, din figura 49, paralelă cu axa temperaturii, arată că substanța nu suferă nici un fel de transformări într-un domeniu larg de temperatură; se poate considera curbă ideală. Curba *b* descrește continuu, deci nu există nici un domeniu de temperatură la care masa rămîne constantă; precipitatele care prin încălzire conduc la curbe de acest fel nu sînt folosite în determinările gravimetrice. În cele mai multe cazuri, precipitatele prezintă termograme ca cea notată prin litera *c*. Porțiunile orizontale ale termogramelor, în acest caz, corespund compușilor chimici stabili în intervalul de temperatură corespunzător palierului.

Forma termogramei pentru una și aceeași substanță este determinată de o serie de factori printre care: agenții de precipitare, atmosfera din cuptor, viteza de încălzire, cantitatea de substanță încălzită, dimensiunea particulelor, forma creuzetului, aparat ș.a.

6.1.1. Balanțe termogravimetrice

Analiza termogravimetrică necesită aparate speciale pentru efectuarea determinărilor, numite *balanțe termogravimetrice* sau *termobalanțe*.

Numeroși autori au propus diferite modele de termobalanțe, cu diferite caracteristici, care, în practică, au fost supuse multor perfecționări. În general, orice termobalanță trebuie să îndeplinească următoarele condiții fundamentale: să fie sensibilă, să aibă o inerție mică și un sistem bun de amortizare, în vederea evitării oscilațiilor care pot să falsifice rezultatele.

Una dintre cele mai vechi termobalanțe este acea realizată de K. Honda, în anul 1915 (fig. 50).

Aparatul constă dintr-o balanță cu braț de cuarț. De unul din capete este legată o tijă de porțelan *F*, ce se mișcă într-un cuptor electric *J*; celălalt

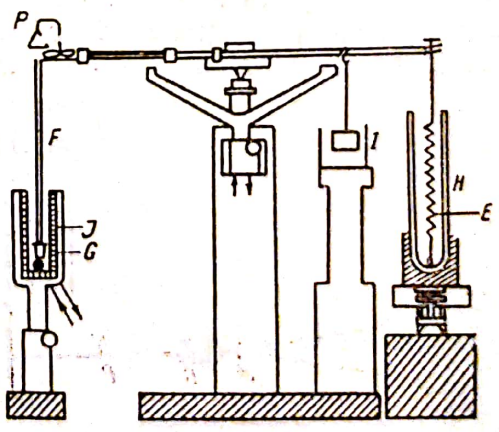


Fig. 50. Termobalanța Honda

capăt este prevăzut cu un resort de oțel *E*, scufundat într-un vas Dewar *H*, ce conține ulei. De tija de porțelan *F*, se atașează creuzetul *G*, în care se pune substanța de examinat ; *I* este un amortizor secundar.

Pierderile în masa compusului sînt compensate prin masele etalonate centigram, ce se pun pe platanul *P*, indicate de reglarea poziției zero din vasul Dewar cu ajutorul unei scale gradate. Această termobalanță a fost criticată pentru că nu putea elimina histerezisul arcului și nu asigura o continuitate în lucru atunci cînd se adăugau mase etalonate noi pentru calibrare.

În anul 1925, M. Guichard și colaboratorii săi și-au imaginat și au construit o nouă balanță termogravimetrică, cu o creștere constantă a temperaturii. Această balanță este compensată hidrostatic ; se toarnă o cantitate de ulei exact proporțională cu masele etalonate variabile ce se găsesc pe balanță, menținînd tot timpul poziția de echilibru zero. Pierderea în masă de 100 mg corespunde la o adăugare de 9 cm³ ulei. Mai tîrziu, Guichard a înlocuit becul de gaz, utilizat la început pentru încălzire, printr-un cuptor electric și a eliminat curenții de convecție (care apăreau la temperaturi mai mari de 400 °C), prin trecerea unui curent de aer prin spațiul dintre cuptor și tija care suportă creuzetul cu substanța de cercetat.

În 1936, P. Vallet a adus o serie de noi îmbunătățiri acestei termobalanțe obținînd o variație liniară a temperaturii.

C. Rigollet a emis ideea răsturnării cuptorului, cu deschiderea spre bază, pentru eliminarea curenților de convecție și pentru a permite să se lucreze cu diferite gaze a căror densități sînt mai mici decît 1, la temperaturi mai mari de 100 °C.

Primul pas spre o înregistrare automată a curbei, $m=f$ (temperatură) l-a făcut P. Dubois, care a construit o termobalanță cu caracteristici superioare. H. Longchambon a adus unele completări balanței lui Dubois.

Alți cercetători ca : Y. Jouin, Burriel-Marti, Barcia-Goganes, A. Sunvic au venit cu unele îmbunătățiri în ceea ce privește mărimea cuptorului și izolarea lui de balanța propriu zisă, precum și asupra sistemului de înregistrare. Toate aceste modificări au culminat cu construirea unui aparat foarte perfecționat de către P. Chevenard.

Această termobalanță permite înregistrare automată (prin fotografiere ori cu peniță), posedînd în plus față de termobalanțele anterioare cu cuptor cu ciclu de temperatură determinat inițial, un cuptor de control al presiunii, un reostat și un termostat construit special.

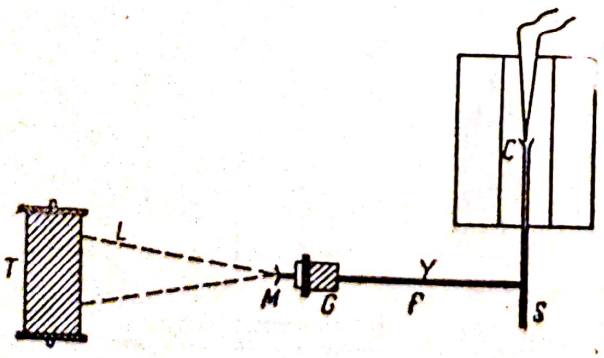


Fig. 51. Schema termobalanței Chevenard, cu înregistrare fotografică

Schema unei termobalanțe cu înregistrare fotografică este prezentată în figura 51.

Ea se compune dintr-un braț de aluminiu *f*, susținut de două fire de wolfram. Brațul este prevăzut la

un capăt cu o vergea de silice *S*, perfect verticală, în vîrful căreia se plasează creuzetul cu substanţa de examinat. De celălalt capăt al braţului este fixată o contramasă *G*, şi o oglindă *M*, care prinde razele luminoase ce provin de la un bec *L*. Raza reflectată cade pe o hîrtie fotografică înfăşurată în jurul cilindrului *T*, care se învîrteşte cu o viteză constantă. Temperaturile sînt măsurate cu ajutorul unui termocuplu, Pt-PtRh (*C*). Calibrarea braţului este făcută prin plasarea unei supraîncărcări de 50 mg aşezată pe o platformă mică, fixată pe bara de silice. La înregistrare, un cîştig sau o pierdere în masă de 50 mg corespunde la 25 mm distanţă pe hîrtia fotografică. Cuptorul este aşezat pe un suport ce limitează mişcarea lui şi asigură ca substanţa ce se încălzeşte să stea întodeauna în centrul cuptorului, în aceeaşi poziţie faţă de învelişul termocuplului. După fixarea creuzetului ce conţine substanţa, se reglează poziţia braţului cu ajutorul contramasei. Dacă substanţa, pierde din masă, oglinda trebuie fixată în poziţia cea mai înaltă, iar dacă se aşteaptă la o creştere a masei, ea se aşază cît mai jos posibil.

Termobalanţa înregistratoare cu peniţă (fig. 52) este asemănătoare celei dinainte, cu deosebirea că braţul este menţinut într-o stare de oscilare constantă, deci poziţia statică de echilibru este înlocuită cu o poziţie de echilibru dinamic. Din schemă (figura 52) reiese că oglinda este înlocuită cu un sensibilizator care conduce curentul printr-un servomotor ce transmite mişcările lui într-o parte şi alta la o spirală şi mai departe la o peniţă cu cerneală, care trasează curba de piroliză pe un cilindru rotativ.

O altă termobalanţă cu înregistrare automată este aceea realizată de W. Wendlandt.

În acelaşi scop, de a efectua analize termogravimetrice, se folosesc şi semimicrobalanţe racordate la dispozitive ajutătoare.

Principii generale de utilizare a termobalanţei. Proba care urmează să fie cercetată se încălzeşte în recipientul fixat de braţul unei balanţe, cu ajutorul cuptorului electric. Temperatura cuptorului se măsoară cu termocuplul introdus în interiorul lui (schemele prezentate). Dacă instalaţia nu este prevăzută

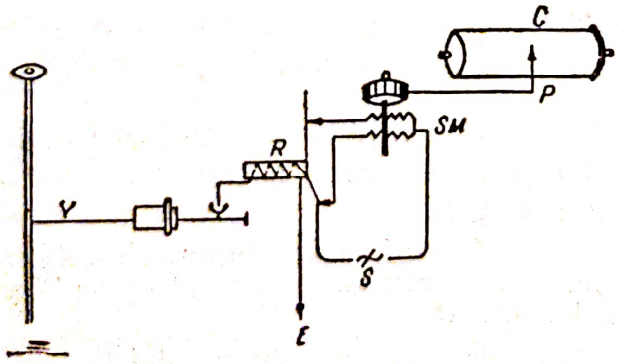


Fig. 52. Schema termobalanţei Chevenard, cu înregistrare cu peniţă

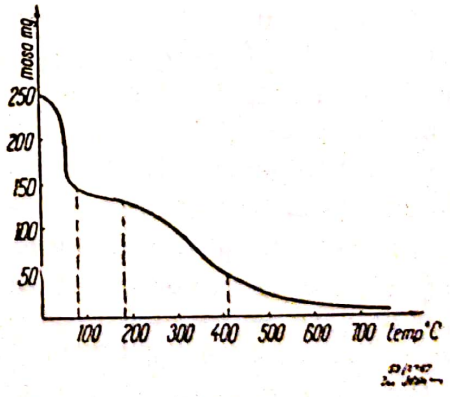


Fig. 53. Termograma obţinută la arderea unei hîrtii de filtru cu diametru de 12 cm

cu un sistem automat de înregistrare atunci din timp în timp, de exemplu din 5 în 5 sau din 10 în 10 °C, se citeşte pe scala balanţei masa probei şi se trasează apoi graficul masă-temperatură. La balanţele cu înregistrare automată se obţine direct termograma.

O termobalanţă se consideră pusă la punct dacă rezultatele se reproduc atunci cînd se repetă încălzirea aceleiaşi substanţe, în aceleaşi condiţii (situată în aceeaşi poziţie în cuptor, respectîndu-se aceeaşi viteză de creştere a temperaturii, ş.a.)

Filtrarea precipitatelor. Avînd în vedere, faptul că masa maximă pe care o poate avea tija de silice, de care se suspendă creuzetul este de 10 g, se aleg în mod judicios condiţiile în care se face filtrarea. În analiza termogravimetrivă, filtrarea se efectuează pe creuzete filtrante, mai rar este folosită hîrtia de filtru. Atunci cînd totuşi se utilizează hîrtia de filtru, ea trebuie să prezinte caracteristici speciale. să fie uşoară şi fără cenuşe. Pentru a se cunoaşte la ce temperatură are loc combustia completă a hîrtiei de filtru, se trasează în prealabil curba termogravimetrică a hîrtiei. În figura 53 se dă termograma obţinută la arderea unei hîrtii de filtru cu diametrul de 12 cm (marca D u r i e u x, cu pori mari) saturată cu apă.

Pînă la 75 °C, se pierde apa de umectare, iar între 75—180 °C există o orizontală care arată că masa hîrtiei uscate rămîne constantă în acest interval de temperatură. Apoi se pierde în mod continuu apa de constituţie pînă la 410 °C, iar carbonul arde rapid pînă la 610 °C şi mai lent pînă la 675 °C. După această temperatură, reziduul este perfect alb, şi cîntăreşte numai 0,3 mg. Filtrarea prin hîrtie complică analiza termogravimetrică, atît prin faptul că arderea ei completă are loc la temperaturi mari, cît şi prin aceea că se pot petrece reacţii secundare de reducere, datorită carbonului.

A fost încercată şi filtrarea prin creuzet G o o c h, cu azbest şi s-a observat că la încălzirea precipitatului de fosfo-molibdat de amoniu se obţine o inflexiune la 283 °C. Încălzind acelaşi precipitat într-un creuzet de porţelan sau de sticlă, se obţine o orizontală continuă între 155—410 °C, ceea ce arată că inflexiunea de la temperatura de 283 °C se datora numai azbestului, cum de altfel arată şi curba lui de piroliză. Creuzetele G o o c h cu masă de azbest pot fi folosite numai pînă la temperatura de 283 °C.

Creuzetele filtrante de cuarţ nu-şi schimbă masa pînă la 1 035 ° C. Aceste creuzete sînt foarte bune dar se folosesc numai în cazuri speciale pentru că sînt greu de spălat şi foarte fragile.

Creuzetele de porţelan filtrante A2, de fabricaţie Berlin, îşi modifică foarte puţin masa pînă la temperarura de 1035 °C şi anume masa creşte cu circa 4 mg pentru un creuzet de 4 g, datorită unui cîştig de oxigen.

Şi creuzetele cu masă poroasă de platină pot suferi variaţii în masa lor, datorită oxidării superficiale a platinei, însă rămîn constante între 407—538 °C şi peste 811 °C, cînd s-a descompus oxidul format.

Procedeul de lucru. Pentru a determina valoarea masei creuzetului filtrant, la o balanţă cu înregistrare automată, se încălzeşte creuzetul la temperatura de uscare sau de calcinare şi se aşază gol pe platanul susţinut de către tija de

Scanned with OKEN Scanner

cuarț. Spotul sau penița înregistratoare se pun mai jos de nul și se trasează o linie orizontală, *AB* (figura 54) în partea dreaptă a hîrtiei, în așa fel, încît ea să definească axa X. Linia *AB* corespunde masei creuzetului gol, nu în valoare absolută. După trei minute, pentru înregistrarea fotografică și o secundă pentru înregistrarea cu peniță, se adaugă o masă etalonată (de exemplu 50 mg) și respectînd timpul de mai sus, se trasează dreapta *CD*, după care, se ridică masa etalonată de calibrare (50 mg) și se trasează dreapta *EF*, care verifică orizontala *AB*. Se oprește balanța, se ia creuzetul, se filtrează precipitatul și se așează din nou pe platan. Încărcătura ce reprezintă cantitatea de substanță se transmite automat și se trasează curba *GH*. Din diferența de înălțime *d*, și înălțimea etalon δ, se determină masa inițială a substanței, δ reprezentînd 50 mg. Se pune în funcție instalația de încălzire a cuptorului și se înregistrează curbele *TG*. Pe baza acestor curbe se poate stabili în ce mod se modifică masa probei sub acțiunea energiei termice.

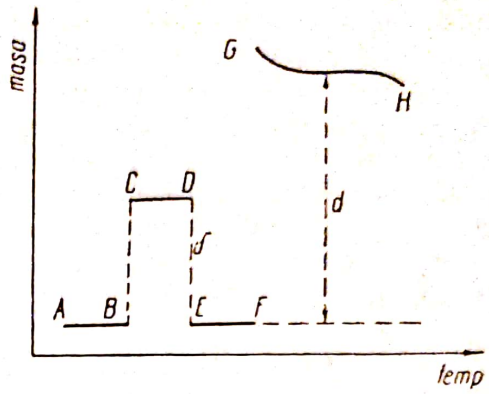


Fig. 54. Etalonarea termobalanței

În general într-o termogramă se pot deosebi trei părți : partea care indică o descreștere a masei, partea care indică o creștere a masei și partea orizontală (palier) care indică constanța masei.

6.1.2. Aplicații ale metodei termogravimetrice.

Verificarea metodelor gravimetrice.

Atunci cînd precipitarea s-a făcut complet și dacă precipitatul nu implică nici un fel de dificultăți la filtrare, curba termogravimetrică este aceea care dă indicații asupra posibilității de aplicare a precipitatului cercetat, la instituirea unei metode gravimetrice. În cazul cînd precipitatul va prezenta o curbă termogravimetrică continuu descrescătoare, nu va putea fi utilizat în gravimetrie. De exemplu, făcînd să reacționeze litiul cu feriperiodat de potasiu, se formează un precipitat ($FeKLiIO_6$) stabil în prezența unui exces mare de hidroxid de potasiu, dar care supus încălzirii prezintă o curbă de scădere continuă a masei cu creșterea temperaturii ; deci, litiul nu se poate determina gravimetric în felul acesta.

Atunci cînd în urma reacției rezultă un precipitat, care prin încălzire conduce la o curbă termogravimetrică paralelă cu axa temperaturii, metoda gravimetrică ce folosește acest precipitat va permite efectuarea uscării și calcinării la orice temperatură situată între limitele dreptei orizontale. Astfel, arseniatul de taliu și argint ($TlAg_2AsO_4$) prezintă o orizontală pe curba termogravimetrică între 20—846 °C, prin urmare poate fi cîntărit, după uscare sau calcinare, la orice

temperatură în interiorul acestui interval. Pe de altă parte, complexul format între calciu și acidul picrolonic, $Ca(C_{10}H_7O_5N_4)_2$, începe să se descompună de la 30 °C și deci el trebuie uscat numai în curent de aer, la temperatura camerii.

Așa cum s-a mai arătat, majoritatea precipitatelor prezintă în termogramele lor porțiuni orizontale ce demonstrează că, în aceste intervale de temperatură, masa precipitatului rămîne constantă. În aceste domenii de temperatură se poate face uscarea sau calcinarea precipitatelor, deoarece aici ele prezintă forme stabile. Temperatura optimă a tratamentului termic este temperatura care corespunde mijlocului intervalului părții orizontale a curbei termogravimetrice cu condiția ca acestei părți să-i corespundă o compoziție bine definită a precipitatului.

Înregistrarea continuă a masei în funcție de temperatură indică deci temperaturile de uscare sau calcinare a precipitatelor care, pentru a se obține rezultate corecte în determinările gravimetrice, trebuie să fie riguros respectate.

Verificarea purității și stabilității în atmosferă a reactivilor chimici.

Înainte de a fi folosiți ca standarde, reactivii analitici ca : boraxul, carbonatul de sodiu, sulfatul de amoniu, ftalatul acid de potasiu ș.a. sînt supuși analizei termogravimetrice și după alura curbelor înregistrate, se pot prevedea eventualele erori ce ar putea surveni în analiză.

Alegerea agenților convenabili pentru precipitare.

După cum se știe unii hidroxizi metalici ($Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, $Zn(OH)_2$, $Th(OH)_4$ ș.a.), proaspăt precipitați, prezintă o formă coloidală ce posedă o capacitate mare de adsorbție a impurităților. Metoda de înregistrare continuă a variației masei constituie un mijloc foarte convenabil pentru aprecierea cantităților de impurități adsorbite de precipitate și pentru a stabili temperaturile la care oxizii respectivi ating o valoare constantă a masei. În felul acesta s-a constatat că temperatura minimă de calcinare a $Al(OH)_3$, precipitat cu soluție de amoniac, este de 1 031 °C, în timp ce pentru hidroxidul de aluminiu precipitat cu amoniac gazos este numai de 475 °C. Astfel s-a ajuns la concluzia că din 24 agenți de precipitare ai hidroxidului de aluminiu, de preferat sînt numai trei : amoniacul gazos, piridina și cianatul de potasiu.

În cazul hidroxidului de beriliu s-au semnalat unele fapte destul de importante. Dacă precipitarea se efectuează prin trecerea unui curent slab de aer încărcat cu amoniac gazos, precipitatul nu trece prin filtru, iar temperatura la care oxidul de beriliu atinge o masă constantă este de 418 °C.

Descoperirea de noi compuși.

Atunci cînd unele curbe termogravimetrice conțin puncte de inflexiune, care nu pot fi explicate în lumina compușilor cunoscuți, se procedează la repetarea trasării acestor curbe, dar cu viteză lentă de încălzire în regiunea supusă cercetării. Adeseori este posibil să se izoleze compusul (sau amestecul de compuși) care răspund anomaliei curbei și să se verifice existența lor cu ajutorul metodelor spectrale. În felul acesta s-a putut arăta prezența oxidului de uraniu (U_3O_7) și s-au găsit metode convenabile pentru prepararea acidului metaboric, a acidului metavanadic, a cromitului de argint ș.a.

Scanned with OKEN Scanner

Punerea la punct a unor noi metode de separare.

Galiul comercial conţine în mod obişnuit urme de fier, foarte dificil de eliminat pentru că toţi reactivii care precipită hidroxidul de galiu precipită şi hidroxidul de fier. Curbele de piroliză ale hidroxidului de galiu arătau o creştere simţitoare a masei în jurul temperaturii de 900 °C, datorită prezenţei fierului. Curba de piroliză a hidroxidului de galiu, precipitat cu sulfit acid de sodiu, nu mai prezintă această anomalie şi astfel s-a introdus o nouă metodă eficace de purificare a galiului.

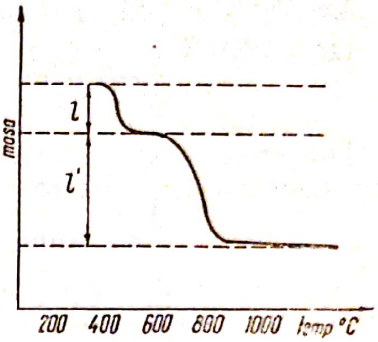


Fig. 55. Controlul masei atomice a carbonului

Controlul masei atomice a elementelor.

Descompunînd termic oxalatul de calciu s-a constatat că se eliberează o moleculă de oxid de carbon între 400 şi 420 °C. iar între 660—840 °C se pierde o moleculă de bioxid de carbon. Curba din figura 55 dă posibilitatea măsurării distanţei între paliere, de unde se poate afla valoarea masei atomice a carbonului din rapoartele:

$$\frac{M_{CO}}{M_{CO_2}} = \frac{l}{l'} \text{ sau } \frac{M_C+16}{M_C+32} = \frac{l}{l'}$$

de unde:

$$M_C = \frac{16\,(2l-l')}{(l'-l)}.$$

Pentru determinarea maselor atomice prin această metodă se cere ca substanţele supuse cercetării să fie în stare pură.

Determinarea impurităţilor dintr-un precipitat.

Se ia ca exemplu analiza unui amestec binar ce conţine ionii Ca^{2+} şi Mg^{2+}. După cum se ştie, oxalatul de calciu coprecipită o cantitate necunoscută de oxalat de magneziu, cînd este prezent cationul Mg^{2+} la precipitarea calciului.

În figura 56 sînt trasate curbele termogravimetrice ale celor doi oxalaţi. Curba 56 *b* din figură, este puţin diferită, faţă de curba 56 *a*, prin lipsa palierului corespunzător carbonatului de magneziu. Oxalatul de magneziu anhidru stabil între 233—397 °C se descompune pierzînd simultan şi aproape instantaneu oxidul şi bioxidul de carbon, astfel că la 480—500 °C există în amestec oxid de magneziu şi carbonat de calciu, iar la 900 °C sînt prezenţi compuşii oxid de magneziu şi oxid de calciu. Prin urmare, nivelele de la 500 şi 900 °C cuprind aceste două amestecuri.

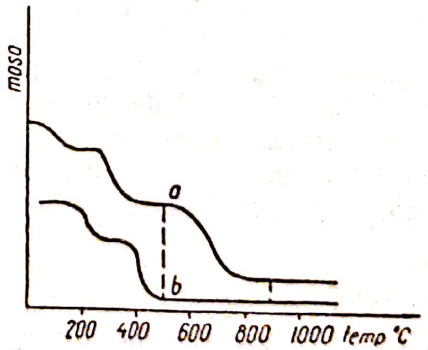


Fig. 56. Calcinarea oxalaţilor de calciu şi de magneziu
a — oxalat de calciu; *b* — oxalat de magneziu.

La 500 °C există: g_1 = masa amestecului ($CaCO_3$+MgO);
iar la 900 °C: g_2 = masa amestecului (CaO+MgO);

(g_1-g_2) = masa bioxidului de carbon degajat.

Din relaţiile stoechiometrice se deduce cantitatea de oxid de magneziu sau de magneziu existent ca impuritate,

44 grame CO_2 .....56 grame CaO

(g_1-g_2) grame CO_2 ..... a grame CaO

$$a \text{ grame (CaO)} = \frac{56}{44}(g_1-g_2) = 1{,}2727\cdot(g_1-g_2)$$

$$b \text{ grame (MgO)} = g_2 - a$$

$$c \text{ grame } (Mg^{2+}) = \frac{Mg}{MgO}\cdot b = \frac{24}{40}\cdot b = 0{,}6000\, b.$$

Calciul şi magneziul se pot determina simultan din dolomite printr-o metodă termogravimetrică simplă. Ca reactiv se recomandă o soluţie saturată de carbonat de amoniu în alcool etilic 50%. Magneziul precipită ca: $Mg(NH_4)_2(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$ care la 500 °C se transformă în MgO. Calciul este precipitat sub formă de $CaCO_3$ care se depune repede. La 500 °C se găsesc împreună MgO+ +$CaCO_3$. Prin calcinare la 900 °C se obţine amestecul de MgO+CaO. Printr-un calcul analog cu cel de mai de sus se poate afla separat cantitatea de calciu şi de magneziu din dolomit.

6.2. Termogravimetria derivată (TGD)

În metodele termice de analiză se dispune de trei variabile: masă, timp, temperatură. În cazul cel mai simplu (termogravimetria) se studiază transformările unui compus în funcţie de temperatură.

Dificultăţile întîmpinate la interpretarea curbei *TG*, au determinat pe o serie de cercetători să caute o nouă prelucrare experimentală a acestei curbe. Pentru început s-a încercat o derivare grafică a curbei *TG*, dar s-a ajuns la concluzia că astfel de derivări sînt foarte incomode şi inexacte. S-a trecut apoi la o derivare experimentală a curbei termogravimetrice, construindu-se un aparat adecvat. Acest dispozitiv se bazează pe un sistem de inducţie magnetică, cu ajutorul căruia se pot trasa curbe:

$$dg/dt = f(T) \qquad (1)$$

în care:

g este masa compusului analizat;
t — timpul;
T — temperatura.

În acest procedeu, temperatura variază liniar cu timpul. Curbele termogravimetrice derivate dau posibilitatea să se sesizeze orice variație de masă în timpul descompunerii precipitatelor, făcîndu-se analiza porțiunilor înclinate ale curbelor. În felul acesta se aduc alte informații valoroase asupra comportării termice a precipitatelor analitice. Alura unei curbe termogravimetrice derivate se poate vedea în figura 57.

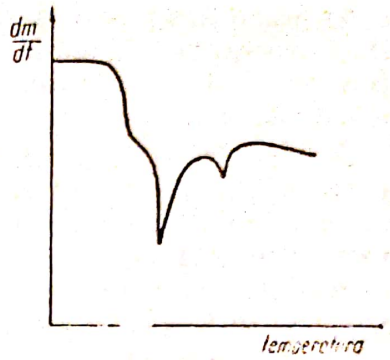


Fig. 57. Aspectul unei curbe termogravimetrice derivate

Pentru măsurători se utilizează o termobalanță (figura 58) care diferă față de termobalanța obișnuită prin aceea că în locul platanului drept se atîrnă un magnet permanent *M*, ce are în interior o bobină *S*. Capetele bobinei sînt legate prin intermediul unei cleme de un galvanometru de mare sensibilitate *G*. Prin tubul *C* se introduce în cuptor un gaz și astfel se examinează comportarea probei într-o atmosferă de gaz, convenabil ales. Creuzetul *T* conține proba. Datorită încălzirii substanței intervin pierderi de masă care fac să devieze pîrghia balanței și o dată cu ea magnetul bobinei, cu o viteză proporțională cu descompunerea substanței. Ca urmare a mișcării magnetului ia naștere în bobină un curent de inducție, indicat la galvanometrul *G*. Acest aparat permite astfel înregistrarea curbei termogravimetrice derivate (*TGD*) pe cale experimentală. Instalația prezentată are posibilitatea să înregistreze ambele curbe (*TG* și *TGD*), redînd astfel o imagine clară a desfășurării întregului proces de modificare a masei cu variația temperaturii.

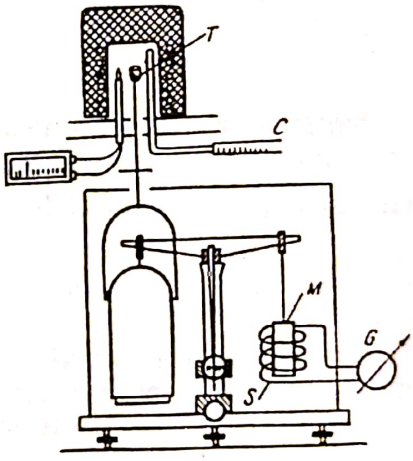


Fig. 58. Schema termobalanței derivate

6.3. Interpretarea cantitativă a curbelor TG și TGD

Rezultatele unei analize termogravimetrice, pentru cazurile în care termogramele prezintă paliere perfect orizontale, sînt simplu de interpretat. Se face o cîntărire inițială și alta finală a probei cercetate și apoi din diferența dintre cele două cîntăriri se află pierderea (în masă) a probei. Prin măsurarea liniară în mm a distanței dintre primul și ultimul palier (pe termogramă) se stabilește corespondentul în mm al pierderii totale. Dacă această distanță se repartizează la diferite domenii de temperatură, unde au loc procesele chimice, se calculează pierderea specifică fiecărei reacții în parte.

Scanned with OKEN Scanner

În practica analitică se observă că numai un număr mic de substanțe prezintă o variație constantă a masei, pentru aceleași modificări și de aceea este necesar să se redea o interpretare cantitativă comună a curbelor *TG* și *TGD*. Penrtu aceasta se fac cîteva precizări :

Curbele *TG* și *TGD* sînt în general, funcții de temperatură. Pentru a se putea vorbi despre viteza modificării masei, (respectiv despre curba *TGD*), ca funcție de temperatură trebuie să se arate că într-adevăr sistemul de derivare experimental, adică sistemul cu bobină de inducție poate să dea viteza de modificare a masei ca funcție de timp. De asemenea, trebuie știut pînă unde poate să se înțeleagă această modificare și ca funcție de temperatură.

Se poate ușor observa că viteza de oscilație a balanței, (ds/dt), de care este atîrnată bobina de inducție, este proporțională cu viteza modificării în masă a probei (dg/dt), din cauza impulsului mecanic pe care-l primește bobina la oscilațiile balanței și se poate admite deci, că cele două valori sînt aproximativ egale :

$$\frac{dg}{dt} = \frac{ds}{dt}. \tag{2}$$

Pentru a calcula tensiunea electromotoare a unei bobine, ce se rotește într-un cîmp de forțe omogen, se ia în considerare forța cîmpului H, viteza ds/dt (egală cu numărul de spire) și lungimea totală a spirelor h :

$$E = H \cdot h \cdot \frac{ds}{dt} \tag{3}$$

Cîmpul magnetic creat între cei doi poli ai magnetului, unde oscilează bobina de inducție, este practic omogen. În acest caz produsul Hh are o valoare constantă și ecuația se poate scrie :

$$E = \text{const} \cdot \frac{ds}{dt} \cdot \tag{4}$$

Se admite că această constantă este chiar rezistența circuitului indicată de galvanometru ca tensiune electromotoare a curentului de inducție și astfel, se poate considera cursa galvanometrului (dacă nu este prea mare) proporțională cu intensitatea curentului. Deci, cursa galvanometrului redă derivata termogravimetriei ds/dt.

De asemenea se știe că temperatura cuptorului T, este o funcție de timp. Această funcție se determină prin programul de încălzire. La încălzire uniformă, programul este redat printr-o ecuație liniară :

$$T = A \cdot t + t_0 \tag{5}$$

Valoarea coeficientului A indică viteza creșterii temperaturii în unitatea de timp. Acest factor influențează apreciabil forma și mărimea efectelor înregistrate pe curba *TGD* și de aceea, valoarea lui A trebuie să rămînă constantă pe tot parcursul încălzirii. La un program de încălzire linear, presupunînd că

Scanned with OKEN Scanner

temperatura probei creşte uniform cu cea a cuptorului, funcţia de temperatură şi funcţia de timp a cursei galvanometrului sînt proporţionale cu cîturile diferenţiale ale curbei *TG*:

$$\frac{dg}{dt} = e(t) = e'(T) \tag{6}$$

(prin e s-a notat funcţie).

Derivînd $g=f(T)$ în funcţie de timp, se ajunge la relaţia:

$$\frac{dg}{dt} = \frac{dg}{dT} \cdot \frac{dT}{dt} \tag{7}$$

Dacă se scrie:

$$A = \frac{dT}{dt} \tag{8}$$

şi se introduce în ecuaţia (7), se obţine:

$$\frac{dg}{dt} = A \cdot \frac{dg}{dT}. \tag{9}$$

Combinînd ecuaţiile (6) cu (9) rezultă că:

$$A \cdot \frac{dg}{dT} = e(t) = e'(T). \tag{10}$$

Aşa cum reiese din ultima relaţie, curba derivatei experimentale, care este indicată de galvanometru, la o încălzire uniformă a probei, se poate lua în consideraţie nu numai ca o funcţie de timp ci şi ca funcţie de temperatură.

Din cele prezentate, se desprind trei concluzii importante pentru practică şi anume:

—Interpretarea clasică, prin care rezultatele erau considerate ca funcţie de temperatura cuptorului în care se afla proba nu era corectă. Măsurînd direct temperatura probei analizate (prin intermediul unui termocuplu introdus chiar în probă) se elimină o serie de erori şi curbele interpretate ca funcţie de temperatură sînt analoage cu cele care sînt funcţie de timp.

— Pentru a se obţine curbe *TG* şi *TGD* reproductibile, trebuie să se aibă în vedere ca încălzirea să se facă liniar, adică cu o viteză de încălzire constantă.

Înregistrarea curbei *TGD* uşurează în mare măsură valorificarea cantitativă a curbei *TG*, deoarece:

— Într-o probă cu mai mulţi componenţi, reacţiile care se desfăşoară aproape concomitent, prezintă o mobilitate continuă pe curba *TG*, dar ele apar distincte pe curba *TGD*, ca puncte de inflexiune, deoarece dispozitivele experimentale de derivare, bazate pe inducţie magnetică, sesizează cea mai mică schimbare în viteza de modificare a masei.

— Cu ajutorul curbei *TGD* se poate stabili modul cum se desfăşoară procesele termice, indicînd mult mai exact temperaturile la care ele au loc, spre deosebire de curba *TG*, unde aceste procese se pot caracteriza cel mult prin intervale de temperatură.

Scanned with OKEN Scanner

6.4. Analiza termică diferențială (ATD)

Metoda de analiză termică diferențială a fost folosită, pentru prima dată, de către Le Chatelier, la sfîrșitul secolului trecut. Această metodă de analiză termică, s-a răspîndit foarte încet și întrebuințarea sa pe scară largă, începe abia în anul 1940 cînd Roberts-Austen introduce termocuplele diferențiale și o substanță termică inertă, ca material de referință.

În principiu *analiza termică diferențială* se bazează pe stabilirea și măsurarea cantității de căldură ce se absoarbe sau se degajă în timpul schimbărilor fizice sau chimice ce însoțesc variațiile de temperatură.

Dacă într-o substanță solidă are loc o reacție chimică sau o transformare fizică, cauzată de variația de temperatură, se absoarbe sau se elimină o cantitate de energie termică, ceea ce produce o variație sesizabilă de temperatură în interiorul masei substanței. Pentru măsurarea acestei variații de temperatură pe parcursul încălzirii sau răcirii directe a substanței solide (probei), au fost folosite mai multe tehnici de lucru ca: metoda încălzirii sau răcirii directe, metoda înregistrării vitezei inverse și metoda termică diferențială. Dintre aceste tehnici, cea care a căpătat cea mai mare aplicabilitate, datorită eficacității ei, este analiza termică diferențială. De aceea, în cele ce urmează, se va descrie numai această metodă.

Practic, această metodă constă din încălzirea sau răcirea unei probe și a unei substanțe de referință, termic inertă (stabilă față de schimbările de temperatură), în condiții identice, înregistrîndu-se continuu și concomitent, temperatura din cuptor, cît și diferența de temperatură dintre proba cercetată și substanța de referință. Ca substanță inertă, se întrebuințează de obicei oxidul de aluminiu calcinat la incandescență sau în anumite cazuri, se folosește pentru același scop chiar substanța analizată, care în prealabil, a fost încălzită la incandescență. Utilizarea substanței ce se cercetează ca substanță de referință se face numai atunci cînd în probă nu se petrec procese chimice.

În cazul ideal, diferența de temperatură, în cursul încălzirii sau răcirii, trebuie înregistrată cu o viteză uniformă și proporțională cu temperatura probei sau a substanței de referință, ori a mediului ambiant din cuptor; alegerea se face în funcție de tipul aparatului folosit.

În general, asemenea cercetări au fost efectuate cu diferite tipuri de aparate sau calorimetre diferențiale, de forma unor cuptoare a căror temperatură crește constant cu o viteză bine definită. Diferența de temperatură dintre probă și substanța inertă este înregistrată, în mod obișnuit, cu un dispozitiv de termocuple diferențiale, avînd un termocuplu introdus în probă și celălalt în substanța de referință; ambele termocuple sînt încălzite sau răcite simultan. În figura 59 este dată schema de principiu a unei astfel de instalații.

Presupunînd că, fluxul de căldură este egal (în lipsa oricărui fenomen fizic sau chimic) atît în probă, cît și în substanța de referință, atunci diferența de temperatură va fi zero și aparatul va înregistra așa-zisa linie de bază, ca funcție de timp și temperatură ($\Delta T=0$). Dacă are loc o schimbare de fază sau dacă se

Scanned with OKEN Scanner

produce în probă o reacție, care are loc cu absorbție sau cu degajare de căldură, atunci gradientul de temperatură față de substanța de referință, se va modifica. În acest caz, variația de temperatură va fi înregistrată ca o diferență de tensiune electromotoare, deviind de la linia de bază inițială. Sensul devierii de la linia de bază este determinat de gradientul de temperatură dintre probă și substanța de referință, indicînd totodată natura procesului termic care a avut loc. Transformările fizice sau reacțiile chimice petrecute în probă, conduc la procese exoterme sau endoterme, ceea ce fac să apară devieri pozitive sau negative ale diferenței de temperatură, față de linia arbitrară de zero.

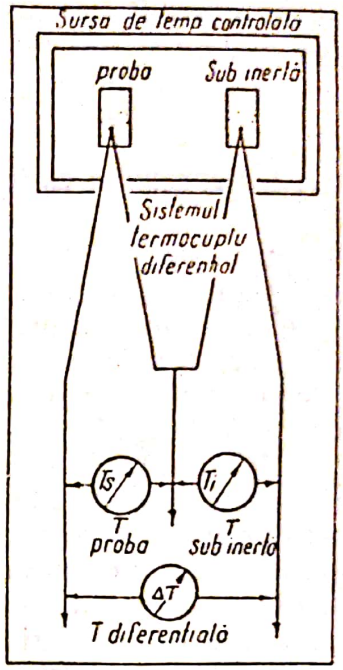


Fig. 59. Schema de principiu a analizei termice diferențiale

Aceste deviații depind nu numai de natura procesului, ci și de viteza de încălzire sau răcire, de forma și mărimea granulelor probei, de natura substanței, de mărimea probei, de gradul de tasare al probei, de atmosfera din cuptor, de natura și proprietățile termocuplelor ș.a.

Orice transformare fizică sau reacție chimică cauzată de variația temperaturii, produce un maxim sau un minim (vîrf termic) la înregistrarea diferenței de temperatură în funcție de timp, $\Delta T = f(T, t)$.

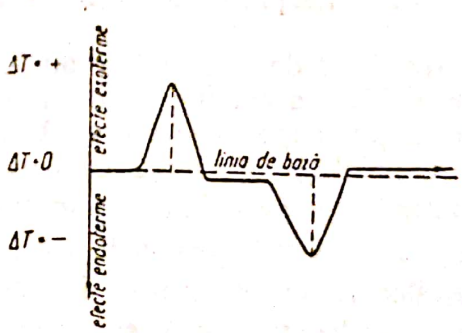


Fig. 60. O curbă *ATD* ideală

Din maximele sau minimele curbei, se pot deduce informații în legătură cu temperatura și viteza de transformare a substanțelor. Schematic, o curbă termică diferențială este redată în figura 60.

Curba termică diferențială (*ATD*) va prezenta un palier dacă în substanța analizată nu există efecte termice. La acele temperaturi la care substanța probei analizate suferă transformări, în urma variațiilor de temperatură, apar pe curbă, după cum se vede vîrfuri termice. Fiecare substanță are o curbă termică diferențială specifică, ceea ce dă posibilitatea identificării substanțelor.

Mărimea suprafeței vîrfurilor termice este legată de cantitatea de căldură degajată sau absorbită, deci curba termică diferențială permite stabilirea căldurilor de formare și de descompunere a substanțelor. Cu ajutorul acestor curbe se pot afla temperaturile de descompunere termică, temperaturile de pierdere a apei sau se poate deduce concentrația unei substanțe într-un amestec necunoscut.

Scanned with OKEN Scanner

Metoda este suficient de sensibilă, permiţînd înregistrarea de variaţii foarte mici de căldură şi este capabilă să sesizeze transformări lente ce se produc în intervale largi de temperatură.

6.4.1. Interpretarea calitativă a curbei ATD

Acest lucru se realizează în primul rînd prin stabilirea efectului semnului termic (*exo* sau *endo*), iar în al doilea rînd prin determinarea temperaturilor la care are loc fiecare efect termic în parte. Pentru a afla temperatura caracteristică a unui anumit efect termic, se consideră, în special, temperatura vîrfului termic şi apoi temperaturile celor două baze ale maximului sau minimului (vîrfului termic). Valorile găsite sînt comparate cu datele obţinute pe probe etalon sau întîlnite în literatură. Pe curbele *ATD* se pot determina precis numai temperaturile caracteristice, adică temperaturile corespunzătoare vîrfurilor termice; temperaturile de la începutul şi de la sfîrşitul efectului termic sînt determinate mai puţin exact, din cauză că linia de bază (de zero) nu se poate trasa cu precizie mare. În cazul ideal, această linie de bază ar trebui să fie o dreaptă orizontală, dar practic există abateri de la liniaritate datorită pe de o parte nerealizării unei simetrii termice perfecte a instalaţiei, iar pe de altă parte datorită diverşilor parametri operaţionali.

6.4.2. Interpretarea cantitativă a curbei ATD.

Tendinţa de a se folosi analiza termică diferenţială şi pentru determinări cantitative, a condus la un studiu amănunţit al proceselor termice, ce au loc în timpul experimentărilor. Astfel, mulţi cercetători au încercat să dezvolte o metodologie de lucru cu care să se poată determina mărimea modificării conţinutului de căldură, prin trasarea curbelor *ATD*. S-a căutat să se poată stabili cantităţile de constituenţi prezenţi în proba analizată cu ajutorul dimensiunilor vîrfurilor termice. La începutul cercetărilor, s-a avut în vedere stabilirea unei legături între cantitatea de constituent analizat şi înălţimea vîrfului termic. În ultima vreme, în general, se ia în consideraţie suprafaţa vîrfului termic între timpul t_1 şi t_2, respectiv temperaturile T_1 şi T_2, ca element de bază la determinarea cantităţii de constituent.

Suprafaţa unui vîrf termic este dată de integrala:

$$S = \int_{t_1}^{t_2} \Delta T \cdot dt, \text{ în } °C \cdot \text{sec} \qquad (11)$$

S. Speil a demonstrat că mărimea acestei suprafeţe depinde de patru parametrii experimentali, în felul următor:

$$S = h \cdot \frac{Q \cdot g}{\lambda} \qquad (12)$$

în care:

h este un coeficient geometric, dat de forma lăcașului în care se așază proba;
Q — căldura reacției pe unitatea de masă, în cal./g;
g — masa probei, în grame;
λ — conductibilitatea termică specifică, în cal./°C. cm. sec.

Modificarea totală a conținutului de căldură Q_t a substanței inerte, într-un interval de timp dat, se determină din relația:

$$Q_t = g_t \cdot c_t \cdot (T_{t_1} - T_{t_2}) \tag{13}$$

în care:

g_t este cantitatea de substanță inertă;
c_t — căldura specifică a substanței inerte;
$(T_{t_1} - T_{t_2})$ — creșterea temperaturii.

Această cantitate de clădură este furnizată substanței inerte de către cuptor prin conducție termică și va fi proporțională cu conductibilitatea termică a substanței inerte k_t și cu diferența dintre temperatura substanței inerte T_t și temperatura cuptorului T_c; în felul acesta relația (13) se poate scrie:

$$Q_t = k_t \cdot (T_c - T_t) \tag{14}$$

Modificarea conținutului de căldură în probă Q_p este influențată de modificarea constituentului activ al probei, prin energia termică degajată sau absorbită în unitatea de timp, după expresia:

$$Q_p = g \cdot \frac{dH}{dt} + k_p \cdot (T_c - T_p) = g_p \cdot c_p \cdot (T_{p_1} - T_{p_2}) \tag{15}$$

în care:

$g \cdot dH/dt$ este energia termică pe unitatea de timp, care poate să aibă semnul minus sau plus, după cum procesul este exo- sau endoterm (g=cantitatea de substanță activă, H=cantitatea totală de energie calorică, iar t=timpul);
k_p — conductibilitatea termică a probei;
c_p — căldura specifică a probei;
$(T_{p_1} - T_{p_2})$ — creșterea temperaturii în probă.

Cînd cantitățiile de probă și de substanță inertă sînt aproximativ egale ($g_t = g_p$), practic $T_{t_1} - T_{t_2} = T_{p_1} - T_{p_2}$, și în acest caz, căldura specifică a probei este apropiată de cea a substanței inerte ($c_t = c_p$) și astfel nu se greșește prea mult dacă se scrie egalitatea:

$$g_t \cdot c_t \cdot (T_{t_1} - T_{t_2}) = g_p \cdot c_p \cdot (T_{p_1} - T_{p_2}) \tag{16}$$

Grupînd ecuațiile (14) și (15) rezultă:

$$g \cdot \frac{dH}{dt} = k_t \cdot (T_c - T_t) - k_p (T_c - T_p) \tag{17}$$

Dacă se consideră practic egale, conductibilitatea termică a probei și cea a substanței inerte ($k_p = k_t$), atunci ecuația (17) devine:

$$g \cdot \frac{dH}{dt} = k \cdot (T_p - T_t) = k \cdot \Delta T \tag{18}$$

de unde:

$$\Delta T = \frac{g}{k} \cdot \frac{dH}{dt} \tag{19}$$

Analizînd ultima expresie se poate vedea că diferența de temperatură (ΔT) dintre probă și substanța inertă este cu atît mai mare cu cît cantitatea de constituent activ (g) este mai mare, conductibilitatea termică (k) este mai mică și cu cît cantitatea de căldură (dH/dt) eliberată sau absorbită în unitatea de timp este mai mare.

Integrînd ecuația (17) între t_1 și t_2, pentru a calcula modificările diferenței de temperatură din timp în timp, pe parcursul modificărilor totale ale conținutului de căldură, se obține:

$$g \cdot \int_{t_1}^{t_2} \frac{dH}{dt} \cdot dt = k \cdot \int_{t_1}^{t_2} \Delta T \cdot dt \tag{20}$$

de unde:

$$g \cdot \Delta H = k \cdot \int_{t_1}^{t_2} \Delta T \cdot dt \tag{21}$$

La o modificare dată, H este o constantă și atunci ecuația (21) se transformă în:

$$g = \frac{k}{\Delta H} \cdot \int_{t_1}^{t_2} \Delta T \cdot dt \tag{22}$$

Ultima relație conduce la următoarea concluzie *cantitatea în constituent (substanță) activ, respectiv cantitatea de energie termică degajată sau absorbită este proporțională cu suprafața vîrfului termic* (care de fapt caracterizează efectul termic).

Comparînd relația (11) care dă suprafața vîrfului termic cu relația (22) care exprimă cantitatea de constituent activ din probă, se observă clar, proporționalitatea directă existentă între suprafața vîrfului termic și masa constituentului.

La prima vedere, determinările cantitative prin această metodă ar necesita o simplă planimetrare a suprafeței vîrfurilor termice, dar pentru a se delimita exact aceste suprafețe termice, trebuie să se definească baza buclei termice, ceea ce se face, de obicei prin unirea printr-o dreaptă a picioarelor buclei termice, ceea ce nu este întotdeauna posibil (mai ales în cazul reacțiilor de

Scanned with OKEN Scanner

descompunere termică). În aceste cazuri (la descompuneri termice), se procedează la repetarea înregistrării curbei *ATD*, pe o probă calcinată în prealabil, la o temperatură superioară aceleia la care a avut loc efectul termic, obţinîndu-se astfel o curbă *ATD* orizontală, care prin definiţie, este baza buclei termice.

O contribuţie importantă, la aplicarea metodei termice diferenţiale pentru determinări cantitative, o are *M.* J. Vold, care introduce o metodă ce se bazează pe eliminarea coeficientului de conductibilitate termică λ.

Analiza termică diferenţială permite deci o evaluare cantitativă, dar nu întotdeauna şi nici cu o exactitate mare.

Pentru a determina raportul dintre suprafaţa vîrfului termic şi cantitatea de constituent analizat se utilizează metoda curbelor etalon. Această metodă constă în trasarea graficului ce reprezintă suprafaţa vîrfului termic, funcţie de masa constituentului.

Practic, aceasta se realizează în felul următor. Se prepară amestecuri sintetice analoage probelor examinate, în care se adaugă constituentul analizat în diverse proporţii; cantitatea de probă luată în analiză fiind totdeauna aceeaşi. Pe curbele termodiferenţiale obţinute se măsoară exact suprafeţele vîrfurilor termice corespunzătoare constituenţilor analizaţi şi valorile astfel obţinute sînt înscrise pe grafic. Pentru determinarea suprafeţei vîrfului termic se pot folosi mai multe metode, dar trei dintre ele au o aplicabilitate mare:

— Planimetrarea foarte exactă a suprafeţei vîrfului termic. Se copiază pe hîrtie milimetrică sau pe calc vîrful termic dorit şi apoi se decupează; bucăţica de hîrtie decupată se cîntăreşte la o balanţă analitică.

— Prin utilizarea unor diagrame speciale care se aplică peste vîrful termic şi prin însumarea lungimii segmentelor cuprinse în suprafaţa vîrfului termic se determină direct concentraţia.

După ce s-au făcut analizele pe probe cunoscute şi s-a trasat curba etalon, se efectuează analiza probei necunoscute. Din curba termică diferenţială se află în acelaşi mod suprafaţa vîrfului termic şi apoi, din curba de etalonare se citeşte masa constituentului căutat.

În ceea ce priveşte, exactitatea determinărilor cantitative, diferiţi cercetători au păreri diferite, deoarece precizia şi exactitatea acestei metode depinde de foarte mulţi factori, printre care o mare importanţă o prezintă natura substanţei cercetate, exactitatea aparatului, influenţa altor substanţe prezente ş. a. În cazurile cele mai bune, eroarea nu depăşeşte 5%, însă în majoritatea cazurilor, ea se ridică la aproximativ 10%.

La interpretări cantitative se pretează foarte bine efectele termice ce provin din modificări fizice ale substanţei.

6.5. Interpretarea în comun a curbelor TG, TGD şi ATD

Pentru a se obţine unele concluzii valoroase în legătură cu fenomenele ce au loc la încălzirea substanţei supuse analizei, se obişnuieşte să se traseze toate cele trei curbe (*TG*, *TGD* şi *ATD*) pentru a se face o interpretare comună

Scanned with OKEN Scanner

a lor. Această interpretare, presupune luarea în considerare a modificării masei sau a modificării conținutului de căldură.

Există trei posibilități de interpretare în comun a acestor trei curbe:

— Dacă, prin trasarea celor trei curbe se constată că numai curba *ATD* indică o modificare, iar celelalte nu, se trage concluzia că proba a suferit transformări de natură fizică sau a avut loc un proces chimic fără variație de masă.

— Cînd toate cele trei curbe arată o modificare, ce are loc la o temperatură bine definită, iar după această modificare, aliura curbelor se păstrează constantă, aceasta înseamnă că produsul nou format, în urma reacției cauzate prin încălzire, este stabil.

— În cazul în care, ambele serii de curbe, adică curbele *TG* și *TGD* pe de o parte și curba *ATD* pe de altă parte, indică modificări care sînt totuși diferite ca aliură și desfășurare, rezultă că acestea au luat naștere în urma unor efecte termice a două sau mai multe reacții chimice, sau au existat reacții chimice cuplate cu modificări fizice. În acest caz, curbele *TG* și *TGD* înregistrează o parte dintre aceste reacții și anume pe cele care au loc cu modificarea masei, pe cînd curba *ATD*, înregistrează suma totală a reacțiilor chimice și a transformărilor fizice. Un exemplu care poate ilustra importanța interpretării în comun a curbelor *TG*, *TGD* și *ATD*, îl conferă analiza termică a unui dolomit dintr-o probă naturală de argilă caolinică.

Dolomitul se descompune sub acțiunea energiei termice între 680 și 910 °C, în două etape, înregistrate de curbele termice ca efecte endotermice. Primul efect, care de obicei are loc între 680 și 800 °C, se datorește descompunerii termice a carbonatului de magneziu din rețeaua dolomitică:

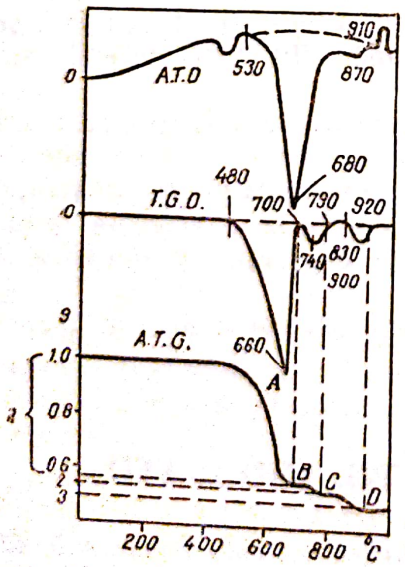


Fig. 61. Curbele termoanalitice ale unui dolomit

$$MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2$$

Urmează apoi al doilea efect, cu un aspect mai larg, cauzat de descompunerea termică a carbonatului de calciu:

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$$

Calculul cantității de carbonat conținut în dolomit se face în modul următor:

Din punctele de inflexiune superioare ale fiecărui efect termic, de pe curba *TGD* (fig. 61) se duc drepte perpendiculare pe curba *TG*, pe care o împarte în segmente corespunzătoare fiecărui efect termic în parte, respectiv fiecărei pierderi în masă. Raportul între înălțimea totală în mm de

la *A* la *D* şi a fiecărui segment în parte (*A—B*, *B—C*, *C—D*) dă conţinutul pierderii în masă, specific fiecărui efect termic.

Curba *ATD* prezintă în plus două efecte termice, cu modificare de masă, la 460 °C şi 960 °C. Primul se datoreşte prezenţei în probă a oxizilor de fier, care suferă o transformare polimorfă, iar al doilea a apărut datorită unei recristalizări a caolinitului din probă.

6.6. Derivatografia

Derivatografia termică reuneşte toate cele trei tehnici experimentale expuse într-un ansamblu instrumental unitar, dînd posibilitatea înregistrării simultane a celor trei curbe (*TG*, *TGD* şi *ATD*).

F. Paulik, J. Paulik şi L. Erdey, pornind de la ideea măsurării concomitente pe aceeaşi probă, în aceleaşi condiţii, atît a modificărilor în masă, cît şi a variaţiei de căldură, cu scopul de a obţine avantaje superioare faţă de fiecare metodă luată separat, au construit aparatul numit *derivatograf* (fig. 62).

Acest aparat este complet automatizat, înregistrînd cele trei curbe pe o hîrtie fotografică, ce este fixată pe un cilindru rotativ, cu o viteză constantă de rotire.

Proba de cercetat se află în creuzetul (6) care este încălzit de cuptorul (5), a cărei temperatură creşte uniform. Creuzetul cu proba este fixat la braţul stîng al balanţei. Reprezentarea schematică a creuzetului este dată în (4). Pe fundul creuzetului se află o adîncitură în care este sudat un termocuplu. Substanţa inertă (oxid de aluminiu calcinat) se află într-un al doilea creuzet (7), de aceeaşi mărime în care pătrunde de asemenea un termocuplu, ce urmăreşte temperatura substanţei inerte. Capetele celor două termocupluri sînt conectate la galvanometrul înregistrator (11). Indicaţia luminoasă a galvanometrului descrie curba *ATD* pe tamburul fotoînregistrator (3). În circuit se mai găseşte un milivoltmetru cu oglină (10), a cărei indicaţie luminoasă desenează pe tambur curba *TG*. Pe braţul drept al balanţei se află bobina de inducţie (8) legată de galvanometrul (9), care înregistrează curba *TGD*. Lămpile (1) servesc pentru iluminare.

Derivatograful este un aparat cu care se poate studia nu numai comportarea termică a substanţelor solide, ci se poate realiza cu precizie suficientă, analiza cantitativă a unui amestec de substanţe ce se descompun termic.

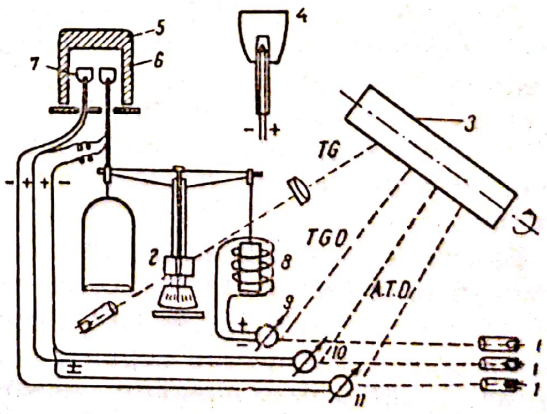


Fig. 62. Derivatograf

6.7. Metodele termice ca mijloc de detectare a diverselor fenomene

Fenomenele detectabile prin metode termice sînt specifice stării cristaline. Este ştiut faptul că, starea de cristal perfect este realizată la temperatura de zero absolut. Prin absorbţie de energie termică, agitaţia termică produce dezordine în reţeaua cristalină şi astfel, la temperaturi mai mari de zero absolut, cristalele nu mai au o ordonare perfectă a elementelor reţelei. Odată cu creşterea temperaturii, reţeaua cristalină se poate distruge. În cele ce urmează se vor da cîteva exemple de fenomene fizice ce pot fi urmărite prin metodele termice de analiză.

Topirea. Fiecare substanţă cristalină are o anumită temperatură de topire, la care schimbarea stării de agregare a substanţei se produce prin absorbţie de căldură şi deci, pe curba *ATD* se va înregistra un efect endoterm.

Cristalizarea este fenomenul invers topirii, caracterizat printr-o temperatură de cristalizare, care ar trebui, pentru o anumită substanţă să fie aceeaşi cu temperatura de topire. De obicei, cristalizarea are loc după o oarecare subrăcire a lichidului topit. Fenomenul de cristalizare este înregistrat de curba *ATD* printr-un efect exoterm.

Fierberea. Analiza termică prezintă acest fenomen ca pe un efect endoterm în curba *ATD*, precum şi printr-o pierdere de masă, corespunzătoare eliminării vaporilor degajaţi, cînd fierberea are loc în recipient deschis.

Sublimarea este înregistrată de curbele termice la fel ca şi fierberea.

Devitrifierea. Materialele solide cu structură vitroasă (sticlele sintetice, sticlele vulcanice, zgurile ş.a.) la cristalizare spontană, tind către o stare mai stabilă. La temperatură joasă acest fenomen apare după un timp foarte îndelungat, însă cu ridicarea temperaturii se accelerează fenomenul de vitrificare şi apare astfel în curba *ADT*, ca un efect exoterm.

Izomorfismul. Pentru indicarea şi determinarea constituenţilor stării izomorfe, metodele termice sînt foarte folosite deoarece, fenomenele termice au loc la temperaturi diferite pentru diverşii izomorfi.

Polimorfismul. Diferitele forme cristaline ale unei substanţe au proprietatea de a trece unele în altele, sub acţiunea energiei termice, la o temperatură bine definită. Substanţele solide prezintă două feluri de astfel de transformări (transformări monotrope, care sînt ireversibile şi transformări enantiotrope, care sînt reversibile). Această posibilitate de tranziţie dintr-o formă cristalină în alta, este utilizată în metodele termice de analiză pentru identificarea unor compuşi.

Fenomenele chimice ce iau naştere prin încălzirea substanţelor solide, sînt numeroase şi variate. În cele ce urmează se vor reţine cîteva dintre ele.

Reacţiile de descompunere sînt fenomene chimice care conduc la descompunerea unor substanţe sub acţiunea energiei termice. Diverşii compuşi naturali şi artificiali se descompun în domenii de temperatură bine definite, pretîndu-se astfel la o analiză termică cantitativă.

Scanned with OKEN Scanner

Reacțiile de disociere a soluțiilor solide sînt de fapt disocieri termice prin care moleculele complexe sau simple se desfac în molecule mai simple sau în atomi. Aceste reacții se manifestă sub două aspecte. În primul caz, substanța este formată dintr-un compus, în componența căruia intră două sau mai multe molecule de săruri cu o compoziție bine definită. La încălzire, aceste substanțe prezintă înaintea punctului de topire sau de descompunere un efect endoterm mic, înregistrat în curba *ATD*. În al doilea caz, se consideră acele substanțe care sînt formate, de asemenea, din molecule de substanțe mai simple și care prin descompunere eliberează unul sau mai mulți constituenți în stare gazoasă, ce pleacă din sistem. Aceste disocieri sînt înregistrate în curbele termice printr-o pierdere în masă corespunzătoare produsului degajat.

Reacțiile de combinare și de schimb în fază solidă sînt de asemenea înregistrate în curbele termice de analiză. Aceste reacții au loc prin difuziune de substanță prin cristale, ca urmare a unor diferențe de concentrație. Acest gen de reacții sînt utilizate în dezagregări pe cale uscată.

Reacțiile de reducere. Cercetarea fenomenelor de reducere prin metodele termice, se execută în instalații speciale, în atmosferă de hidrogen.

Reacțiile de oxidare. În cadrul analizei termice, oxidarea este înțeleasă ca acțiunea oxigenului asupra diverselor substanțe, care în funcție de structura cristalină a substanței, de afinitatea ei față de oxigen, poate avea loc cu viteze diferite și după legi diferite. Analiza termică, în asemenea cazuri, se face în atmosferă de oxigen sau aer. Procesul de oxidare apare pe curbele termice ca un proces exoterm, însoțit de o creștere în masă.

Reacțiile de deshidratare și de dehidroxilare au loc prin pierderea apei și respectiv a grupelor hidroxil, sub acțiunea căldurii. Aceste fenomene apar în curbele termice ca efecte cu pierderi de masă.

6.8. Determinarea apei conținută în substanțele solide

Apa poate fi un constituent esențial al substanțelor solide atunci cînd intră în compoziția chimică a substanței, sau poate fi reținută prin forțe slabe.

După gradul tăriei legăturii existente între substanță și apă, aceasta din urmă poate fi de două feluri:

— apă esențială (apa de cristalizare și apa de constituție);
— apă neesențială (apa higroscopică, apa de suprafață și apa inclusă).

Apa de cristalizare face parte din structura cristalelor, ca în cazurile următoare: $CuSO_4 \cdot 5H_2O$; $CaC_2O_4 \cdot H_2O$; $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ ș. a.

Cantitatea de apă de cristalizare, în același compus, poate să difere în funcție de condițiile de cristalizare. La temperatura de fierbere a apei, acest gen de apă se elimină din substanța solidă. Uneori apa de cristalizare se pierde la temperatura ordinară sau la o temperatură destul de joasă.

Apa de constituție se elimină la temperatură ridicată. Astfel de exemplu, în $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, cele șase molecule de apă sînt asociate chimic cu fiecare

Scanned with OKEN Scanner

mol de fosfat de magneziu și amoniu, cu apă de cristalizare. Acest hexahidrat este stabil la temperatura camerei, dar prin calcinare, compusul se descompune în modul următor: $2MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O \rightarrow 2Mg_2P_2O_7 + 13H_2O + 2NH_3$.

Din două molecule gram de fosfat de magneziu și amoniu cristalizat rezultă 13 moli de apă dintre care 12 moli corespund apei de cristalizare, iar diferența de un mol de apă a luat naștere din hidrogenul și oxigenul existent în compus într-o altă formă. Prin încălzire, cele două elemente s-au combinat formînd apă, care poartă numele de apă de constituție.

Apa higroscopică se referă la umezeala pe care un compus poate s-o adsoarbă din atmosfera înconjurătoare. De exemplu, oxalatul de calciu monohidratat, uscat la 105 °C, este foarte higroscopic, încît lăsat în aer reține repede mai mult de 1% din masa sa, apă din atmosferă. Precipitatele coloidale datorită suprafeței lor mari sînt puternic higroscopice. Cantitatea de apă higroscopică reținută de un precipitat depinde și de starea de divizare a substanței respective; cu cît substanța este mai fin pulverizată, cu atît cantitatea de apă higroscopică este mai mare.

Apa de suprafață este tipul de apă neesențială care în mod obișnuit este asimilată cu impuritățile ce se adsorb pe suprafața precipitatelor. Apa de suprafață poate fi prezentă pe precipitate sub formă de filme de grosime moleculară, astupînd cavitățile și capilarele precipitatelor. Din cauza suprafeței lor mari și deci a multor cavități și capilare, unele precipitate coloidale conțin mari cantități de apă de suprafață. Cantitatea de apă higroscopică și de suprafață adsorbită de precipitat depinde și de gradul de umiditate din aer.

Procesul de includere a apei are loc o dată cu formarea și creșterea cristalului, fenomen asemănător ocluziunii mecanice a oricărei alte impurități. Precipitatele cristaline mari, bine formate, conțin în mod frecvent incluziuni lichide. Apa inclusă nu poate fi îndepărtată prin uscarea precipitatului la temperatura obișnuită de uscare (100—130 °C) ci este necesară o încălzire pînă la decrepitare.

Multe procedee analitice folosesc precipitate sub formă de compuși hidratați și de aceea este necesar să se aleagă condițiile la care acești compuși sînt stabili. Datorită umidității din laborator ar urma ca masa unor astfel de precipitate să se schimbe. Pentru păstrarea unor astfel de materiale se folosesc higrostatele care asigură o umiditate constantă. Cel mai simplu higrostat poate fi un exicator care conține un amestec de substanțe solide anhidre și hidrații lor sau soluțiile lor saturate, astfel ca să mențină o presiune de vapori a apei constantă în interiorul exicatorului.

Apa este o componentă esențială în cazul multor minerale, săruri cristalizate sau alți compuși. Eliminarea apei conduce uneori la schimbarea speciei compușilor, sau al caracterului mineralogic al lor. Dacă nu se ține seama de modificările masei substanței prin cîștig sau pierdere de apă, rezultatele analizei sînt eronate; de aceea, determinarea conținutului în apă dintr-o substanță precum și cunoașterea modului de comportare al substanțelor față de umiditate, sînt condiții necesare pentru prezentarea corectă a rezultatelor analitice.

Scanned with OKEN Scanner

Modul de determinare a apei dintr-un material depinde de tăria legăturii dintre moleculele de apă și moleculele substanței. Cele mai multe metode se bazează pe evaporarea apei și condensarea vaporilor obținuți.

Apa legată slab în precipitat este de regulă îndepărtată prin uscare, la o temperatură cuprinsă între 100—130 °C. Astfel se îndepărtează apa reținută prin adeziune, adsorbție, iar cea oclusă se îndepărtează la o temperatură mai mare (250—350 °C). În aceste cazuri, apa este eliminată în mod continuu prin ridicarea temperaturii. Apa legată prin forțe chimice în rețeaua cristalină este îndepărtată în mod discontinuu prin încălzire. Apa de cristalizare se găsește într-un raport stoechiometric în rețeaua grăuntelui cristalin. În ceea ce privește tăria legăturilor existente în interiorul moleculei hidratate există totuși deosebiri ; astfel, din cele cinci molecule de apă din cristalul hidratului de cupru, numai patru molecule sînt eliminate la 120—140 °C, pe cînd cea de a cincea moleculă se îndepărtează la 250—260 °C.

Apa structurală sau de constituție din hidroxizi, acizi, săruri bazice, săruri acide, se îndepărtează prin descompunerea substanțelor la temperatură ridicată.

Determinarea parțială a conținutului diferitelor forme de apă cuprinsă într-un produs de analizat este foarte greu de realizat. De obicei, în practică prezintă importanță conținutul total în apă, care se determină mult mai ușor.

Determinarea apei neesențiale se poate face atît *direct*, cît și *indirect*. În primul caz se află masa de apă conținută în substanță pe o cale directă ; se încălzește substanța iar vaporii de apă sînt condensați într-un tub cîntărit în prealabil ; prin diferența între masele tubului după și înainte de încălzire se determină cantitatea de apă.

În felul acesta, există pericolul ca și alți componenți gazoși să se volatilizeze o dată cu apa și deci rezultatul să fie eronat. Se mai poate proceda la determinarea directă a apei, prin antrenarea vaporilor de apă cu un curent de gaz (aer sau azot uscat). Curentul de gaz este trecut peste substanțe higroscopice care rețin apa și din diferența între masele tubului cu substanța higroscopică după absorbția apei și înainte, se află cantitatea de apă.

Metoda indirectă de determinare a apei constă în uscarea sau calcinarea substanței și prin diferența dintre masa substanței cu apă și masa substanței uscate se determină cantitatea de apă. Procedeul de lucru este următorul : substanța pulverizată, bine amestecată și uscată la aer, se cîntărește într-o fiolă cu dop șlefuit (aprox. 0,5—1 g). Se introduce fiola descoperită în etuvă și se încălzește timp de o oră, la temperatura de 105—110 °C. Se acoperă apoi incomplet fiola cu capacul și se introduce în exicator, unde se răcește o jumătate de oră apoi se cîntărește. După cîntărire se mai încălzește o jumătate de oră la aceeași temperatură, se răcește și se cîntărește din nou, repetîndu-se aceste operații pînă la masă constantă. Din diferența de masă se calculează cantitatea de apă și apoi se calculează conținutul procentual în apă al materialului analizat. De exemplu, determinarea apei de cristalizare din cristalohidratul clorurii de bariu se face în felul următor : Se ia într-o fiolă o anumită cantitate *g* de

Scanned with OKEN Scanner

$BaCl_2 \cdot 2H_2O$; se usucă așa cum s-a arătat mai sus și se presupune că ultima cîntărire este g'. Atunci:

$$\text{grame apă} = g - g'$$

Conținutul procentual de apă găsit va fi:

$$\text{apă } \% = \frac{g-g'}{g} \cdot 100$$

Încălzirea substanței direct în etuvă se poate face numai în cazul cînd substanța nu conține alți componenți volatili și nu este nici ușor oxidabilă. Pentru substanțele care necesită o temperatură mai mare pentru eliminarea apei, proba cîntărită se ia într-un creuzet și după ce s-a ajuns la masa constantă prin încălzire la 105—110 °C, se încălzește treptat aceeași probă în etuva electrică pînă la 200 °C și apoi în bloc de aluminiu pînă la 300 °C. După aceea, proba se încălzește pe un bec pînă la roșu; se lasă să se răcească creuzetul acoperit cu capac și se cîntărește din nou. Atunci cînd substanța este încălzită la roșu, ea poate pierde pe lîngă apă și alți componenți volatili: bioxid de carbon, amoniac, oxigen, componenți organici ș.a. În acest caz, se obține pierderea la calcinare care dă indicații asupra conținutului în produși volatili din substanța respectivă.

Alte substanțe prin calcinare nu se deshidratează complet, rezultă un rest bazic și produse volatile acide. Așa de exemplu: $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ sau $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, prin calcinare dau oxid de zinc respectiv oxid de calciu, conform reacțiilor:

$$ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O \rightarrow ZnSO_4 \cdot H_2O + 6\,H_2O$$

$$ZnSO_4 \cdot H_2O \rightarrow ZnO + H_2O + SO_3$$

$$CaCl_2 \cdot 6\,H_2O \rightarrow CaCl_2 \cdot H_2O + 5H_2O$$

$$CaCl_2 \cdot H_2O \rightarrow CaO + 2\,HCl$$

În asemenea cazuri, componenții volatili, trioxidul de sulf, acidul clorhidric pot fi fixați, adăugînd substanțe care îi leagă, ca de exemplu: oxid de plumb. Pentru acest scop se amestecă substanța cîntărită cu oxid de plumb, în prealabil calcinat, în proporție de 1 : 5; se mai pune deasupra amestecului un strat de oxid de plumb și se cîntărește din nou creuzetul. Se calcinează la roșu și se determină prin cîntărire pierderea care se raportează la 100.

Trioxidul de sulf este reținut ca sulfat de plumb, iar acidul clorhidric, reacționînd cu oxidul de plumb, pune în libertate o cantitate echivalentă de apă, conform reacției:

$$PbO + 2HCl = PbCl_2 + H_2O$$

egală cu cantitatea de apă ce se găsea inițial în substanță.

Aparatura folosită în acest caz este asemănătoare cu cea utilizată în chimia organică pentru determinarea hidrogenului și carbonului (fig. 63).

Scanned with OKEN Scanner

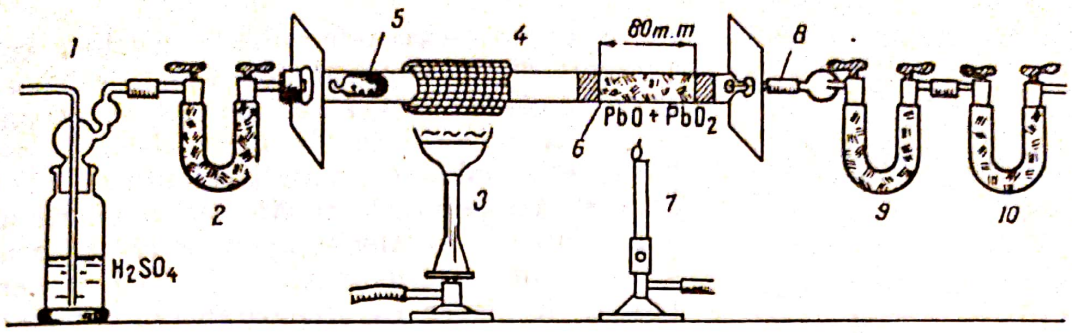


Fig. 63 Instalație pentru determinarea apei

Aparatul se montează astfel : se ia un tub de combustie, lung de circa 40 cm și cu un diametru de 1,50 cm. La capătul dinspre vasul de absorbție se pune, între două dopuri de vată de sticlă, un strat de 8 cm lungime (6), format dintr-un amestec în părți egale de oxid și bioxid de plumb, pulverizat nu prea fin și calcinat în prealabil. Pentru ca stratul să nu astupe complet tubul se amestecă și cu mici flocoane de vată de sticlă. Substanța de analizat se cîntărește într-o nacelă (4) cu masă constantă care se introduce în tub după stratul de oxizi de plumb. După nacelă se mai introduce un tub de sticlă cu pereții subțiri (5), închis la ambele capete, numit corp de difuziune care are rolul de a împiedica un curent invers al vaporilor de apă. Prin tubul de combustie, circulă un curent de aer uscat. Între recipientul de gaz și tubul de combustie sînt intercalate un vas spălător cu acid sulfuric concentrat (1) care usucă aerul și un tub în formă de U (2) umplut cu clorură de calciu. La celălalt capăt al tubului de combustie, unde se evacuează aerul, se leagă printr-un tub de cauciuc tot un tub în formă de U (9), umplut cu clorură de calciu anhidră. Acesta servește ca vas de absorbție și se cîntărește înainte și după terminarea absorbției. Pentru a nu se absorbi vaporii de apă din atmosferă, tubul de absorbție este legat cu un alt tub în formă de U (10), umplut tot cu clorură de calciu. Încălzirea se face cu o flacără mică, ce se mărește treptat, încălzindu-se final la roșu și se plimbă flacăra pînă aproape de capătul tubului de combustie, pentru a antrena și apa ce eventual s-a depus în părțile reci ale tubului. La sfîrșitul determinării se lasă să se răcească totul în același curent de aer uscat. Se detașează tubul de absorbție, după ce au fost închise ambele capete cu dopurile șlefuite. Se lasă o jumătate de oră lîngă balanță și se cîntărește. Diferența dintre masa tubului înainte de analiză și după analiză reprezintă apa cedată de substanța analizată. Deoarece clorura de calciu în care se face absorbția poate conține oxid de calciu și pentru a nu reține bioxidul de carbon ce s-ar degaja eventual din substanță, se trece mai înainte un curent de bioxid de carbon uscat, timp de 15 minute. Se închide tubul și se lasă să stea cîteva ore, după care se trece prin el un curent de aer uscat pentru a înlocui bioxidul de carbon neabsorbit. Timpul necesar pentru o astfel de determinare depinde de natura substanței analizate. Se fac 3—4 determinări și se ia media celor mai apropiate valori.

Multe produse industriale, ca îngrășămintele, detergenții și produsele farmaceutice conțin în mod obișnuit un amestec complex de hidrați. În acest caz

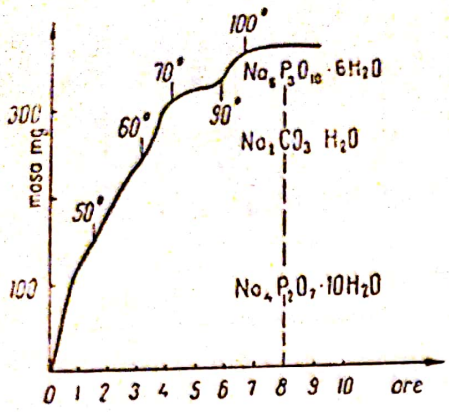


Fig. 64. Termograma unui amestec de: $Na_5P_3O_{10}$; $N_5P_3O_{10}\cdot 6H_2O$; $Na_4P_2O_7$; $N_4P_2O_7\cdot 10H_2O$; Na_2CO_3 și $Na_2CO_3\cdot H_2O$

se pune problema determinării hidraților constituenți din aceste materiale deoarece cunoașterea lor contribuie la stabilirea multor proprietăți fizice importante ale materialelor. Fiecare hidrat este stabil în anumite condiții de umiditate și temperatură și de aceea, distribuția apei dintr-un amestec complex de hidrați poate fi determinată termogravimetric. Așa cum este ilustrat în figura 64, termograma unui amestec de trei hidrați conduce la decelarea lor în materialul analizat.

Dacă temperatura crește gradat, se descompune mai întîi hidratul cel mai puțin stabil, $Na_4P_2O_7\cdot 10H_2O$, urmat în ordine de hidratul, $Na_2CO_3\cdot H_2O$ și apoi de $Na_5P_3O_{10}\cdot 6H_2O$.

Din diferența între paliere se poate calcula masa apei conținută în fiecare hidrat.

Probleme

1. Să se determine cantitatea de argint care se depune, prin electroliză, dacă intensitatea curentului este 0,2 amperi și timpul 15 minute. Randamentul de curent este 90%.

R=0,1811 g

2. Care este echivalentul gram al bismutului, dacă pentru depunerea a 1 g bismut, din soluția de $BiCl_3$, se trec prin soluție 1 391 coulombi ? (t=1 sec.).

R=69,37

3. În cît timp se va depune tot nichelul din 100 cm^3 soluție $NiSO_4$ de concentrație 1% și densitate 1,03, dacă intensitatea curentului este 2,5 amperi și randamentul de curent 100% ?

R=22 minute și 34 secunde.

4. Ce cantitate de electricitate trebuie să treacă prin soluția unei sări de Cu (II) pentru a se depune 0,5000 g cupru ? (t=1 sec.).

R=1 518,73 coulombi

5. Să se calculeze potențialul electrodului de cadmiu cufundat într-o soluție care conține $1\cdot 10^{-2}$ echiv. gram/l. E_0=—0,40 V.

R=0,459 V.

Scanned with OKEN Scanner

6. Reacția de descompunere a carbonatului de calciu este exprimată prin ecuația:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2 - 34{,}7 \text{ kcal.}$$

Să se determine căldura de formare a carbonatului de calciu din calciu, oxigen și carbon. Căldurile de formare ale CaO și CO_2 sînt: +152,1 și +97,7 kcal/mol.

R=284,5 kcal/mol.

7. Care este cantitatea de căldură absorbită la descompunerea termică a clorurii de amoniu în amoniac și acid clorhidric, dacă la combinarea unui mol de amoniac cu un mol de acid clorhidric se degajă 42,9 kcal.

R=—42,9 kcal.

8. Care este cantitatea de oxalat de magneziu dihidratat, conținut în oxalatul de calciu, dacă suma carbonat de calciu + oxid de magneziu, corespunzător palierului de la 500 °C din curba termogravimetrică, este egală cu 0,1650 g, iar suma oxid de calciu + oxid de magneziu de la 900 °C este egală cu 0,1050 g.

R=0,1062 g

9. Care sînt posibilitățile de prelucrare termică a precipitatului de oxalat de bariu în vederea determinării ionului de bariu, dacă curba termogravimetrică posedă trei paliere și anume: de la temperatura ordinară la 80 °C între 130—350 °C și de la 430 °C în sus.;

R=uscare la temperatura ordinară;
uscare la 150° C;
calcinare la o temperatură mai mare de 430 °C.

10. 2,0712 g argilă, uscată la aer, a pierdut prin calcinare din greutate 0,3865 g, care reprezintă apa higroscopică și pierderi la calcinare. Într-o altă probă cîntărită din această argilă s-a determinat separat conținutul în apă higroscopică și s-a găsit egal cu 4,55 %. Să se calculeze procentul pierderilor la calcinare.

R=14,11%.

Scanned with OKEN Scanner

7

REACTIVI DE PRECIPITARE ŞI FORME DE DETERMINARE

Metodele gravimetrice se bazează pe reacţiile de precipitare, care au ca scop separarea dintr-un amestec de ioni a constituentului ce se determină. Funcţia principală a unui *reactiv de precipitare* constă în izolarea unui ion sau a unui grup de ioni sub o formă cît mai puţin solubilă.

Alegerea reactivilor de precipitare, în analiza cantitativă, se face în aşa fel încît: solubilitatea produsului obţinut, în condiţiile analizei, să nu depăşească sensibilitatea balanţei; să se respecte stoechiometria precipitării; să se obţină precipitate cu o impurificare (datorită coprecipitării) neglijabilă; produsul obţinut să poată fi adus la o formă bine definită ce se poate cîntări.

În afară de reactivii de precipitare, în analiza gravimetrică se mai folosesc şi alţi reactivi ce îndeplinesc funcţii auxiliare necesare reacţiei de precipitare ca: reactivi utilizaţi la dizolvarea probelor, reactivi pentru mascarea ionilor care împiedică analiza; reactivi pentru creearea mediului adecvat precipitării, reactivi indicatori, reactivi folosiţi la pregătirea lichidelor de spălare ş.a.

7.1. Precipitanţi anorganici

Cele mai utilizate forme de precipitare cu reactivi anorganici sînt hidroxizii cu caracter amfoter şi sărurile acizilor, în special slabi.

7.1.1. Determinarea cationilor

7.1.1.1. Determinarea cationilor ca oxizi

Foarte multe metale bivalente, trivalente, tetravalente, precum şi semimetalele ca: siliciu, arsen, stibiu, telur, se pot determina sub formă de oxizi.

Transformarea unor săruri prin calcinare în oxizi.

Carbonaţii, azotaţii şi sărurile acizilor organici ale unor metale se pot transforma în oxizi prin simplă calcinare; aşa se pot determina: magneziul, calciul, cuprul, zincul, cadmiul, bismutul, plumbul, manganul, nichelul ş.a.

Scanned with OKEN Scanner

Procedeul de determinare este următorul: se cîntărește substanța direct într-un creuzet de porțelan sau de platină și se calcinează cu atenție de mai multe ori, pînă ce, între două cîntăriri consecutive nu există o diferență mai mare de 0,2 mg. Trebuie să se dea o atenție deosebită la calcinarea azotaților, deoarece aceștia prin încălzire puternică și bruscă pot exploda, pierzîndu-se astfel din substanță. În multe cazuri se trec azotații sub formă de carbonați sau carbonați bazici și apoi se calcinează pentru a fi transformați în oxizi.

Precipitarea ca hidroxizi și calcinarea lor la oxizi.

Așa se pot determina ionii metalici, în special trivalenți și tetravalenți, ai căror hidroxizi au caracter amfoter cum sînt: Cr^{3+}, Fe^{3+}, Al^{3+}, Th^{4+}, Zr^{4+}, Ti^{4+}, U^{4+}, elementele pămînturilor rare, Be^{2+} ș. a.

Hidroxizii, în aceste cazuri, iau naștere printr-o precipitare hidrolitică, deoarece sărurile acestor ioni provin de la o bază slabă, deci sînt săruri care cu apa hidrolizează.

Forma generală a reacției de hidroliză este:

$$M^{3+} + 3\,H_2O \rightleftharpoons M(OH)_3 + 3H^+$$

Pentru deplasarea echilibrului de hidroliză spre precipitarea cantitativă a ionului metalic este necesar ca ionii de hidrogen rezultați în membrul doi al ecuației să fie neutralizați cu o bază. Deoarece, prin hidroliză, nu se creează un mediu puternic acid și pentru că există riscul ca unii dintre acești hidroxizi să se dizolve într-un mediu puternic alcalin, pentru neutralizare se folosește un mediu slab bazic.

Bazicitatea necesară în aceste cazuri se poate obține utilizînd ca precipitanți fie o bază slabă (soluție de amoniac sau amoniac gazos), fie săruri provenite de la acizi slabi cu baze tari, care prin hidroliză creează un mediu bazic. În cazul utilizării acestor săruri, o condiție care se mai cere este aceea ca acidul rezultat în urma hidrolizei să fie volatil, sau să se descompună în produși ușor volatili. Așa se folosesc: sulfura de amoniu, cianatul de potasiu, tiosulfatul de sodiu, amestecul de iodură și iodat de potasiu, acetatul alcalin. Reacțiile de neutralizare ale ionilor de hidrogen cu acești reactivi sînt următoarele:

$$H^+ + NH_3 = + NH_4^+ \qquad (1)$$

$$2\,H^+ + (NH_4)_2\,S = H_2S + 2NH_4^+ \qquad (2)$$

$$2H^+ + KCNO + H_2O = CO_2 + NH_4^+ + K^+ \qquad (3)$$

$$2H^+ + Na_2S_2O_3 = SO_2 + S + 2Na^+ + H_2O \qquad (4)$$

$$6H^+ + 5KJ + KJO_3 = 3J_2 + 6K^+ + 3H_2O \qquad (5)$$

$$H^+ + CH_3COONa = Na^+ + CH_3COOH \qquad (6)$$

În cazul reacțiilor (4) și (5) se formează sulf și respectiv iod, produși solizi care totuși se pot îndepărta din precipitat; sulful este transformat în bioxid

de sulf prin calcinarea precipitatului, iar iodul sublimă prin încălzirea soluției cu precipitat pe o baie de apă sau pe o sită cu flacără mică.

Precipitarea, filtrarea și spălarea acestor hidroxizi se face la cald, pentru că în felul acesta crește constanta de hidroliză o dată cu creșterea temperaturii, prin mărirea produsului ionic al apei, de asemenea prin încălzire este favorizată coagularea.

Deoarece precipitatele formate sînt coloidale, precipitarea și spălarea se face în prezența unui electrolit, care are rolul de coagulant. Electrolitul se alege în așa fel încît să poată fi îndepărtat din precipitat prin calcinare (ex. săruri de amoniu).

Particulele de precipitat au tendința de a reține anioni, mai ales pe cei polivalenți; de aceea, este de preferat ca în soluția de precipitare să lipsească, pe cît posibil, anionul SO_4^{2-} și acizii organici polibazici.

Filtrarea se face imediat după precipitare încît precipitatul să fie separat cît mai repede de soluția mamă, existînd pericolul impurificării.

Spălarea trebuie făcută de mai multe ori cu o soluție caldă de electrolit, pentru îndepărtarea impurităților coprecipitate. Electrolitul întrebuințat se opune fenomenului de peptizare, care ar avea loc dacă soluția de spălare ar fi apa distilată curată. Uneori, cînd în soluția în care s-a făcut precipitarea au existat mulți ioni străini, sînt necesare dizolvări și reprecipitări.

Precipitatul obținut este calcinat la temperatura corespunzătoare, aleasă din curbele termogravimetrice și transformat astfel în oxid, după reacția de descompunere:

$$2M(OH)_3 = M_2O_3 + 3H_2O.$$

sau

$$M(OH)_4 = MO_2 + 2H_2O.$$

Forma cîntărită este deci oxidul.

Precipitarea cu hidroxizi alcalini se utilizează rar în analiza gravimetrică, deoarece se obțin precipitate impure.

Cu hidroxid de potasiu se pot precipita cuprul și nichelul (după oxidare) sub formă de $Cu(OH)_2$ și $Ni(OH)_3$. Prin calcinare, acești hidroxizi se transformă în CuO și Ni_2O_3. Rezultatele sînt întotdeauna ceva mai mari, deoarece hidroxizii de cupru și de nichel rețin ioni alcalini și bioxid de siliciu, produs prin atacarea vaselor de sticlă sau de porțelan.

7.1.1.2. Determinarea cationilor sub formă de săruri simple

Precipitarea cu acizi

La descompunerea substanței cercetate cu acizi sau la acțiunea acizilor asupra unei soluții, în multe cazuri are loc formarea unui precipitat. Astfel se precipită acidul silicic cu acid clorhidric dintr-o soluție de silicat alcalin sau din topitura obținută la dezagregarea unui silicat cu carbonat de sodiu. Pentru

scoaterea completă a acidului silicic, se evaporă soluția cu precipitat, reziduul se usucă și se tratează din nou cu acid clorhidric. În felul acesta trec în soluție toți componenții silicatului, în afară de acidul silicic. Acidul silicic obținut se filtrează, se calcinează și se cîntărește sub formă de bioxid de siliciu. În același mod, prin acțiunea acidului azotic se separă acidul metastanic și acidul wolframic, care prin calcinare ajung la forma cîntărită bioxid de staniu și trioxid de wolfram.

Acidul clorhidric se folosește de asemenea la precipitarea unor cationi ca: Ag^{+}, Hg_2^{2+} și mai rar Pb^{2+} (din cauza solubilității destul de mari a clorurii de plumb).

În cazul clorurii de argint care are solubilitatea cea mai mică, precipitarea are loc la cald și în mediu acid pentru a favoriza aglomerarea precipitatului. Nu trebuie să se folosească un exces mare din agentul de precipitare pentru că există riscul solubilizării prin formare de ioni complecși ca:

$$[AgCl_2]^{-},\ [AgCl_3]^{2-} \quad \text{sau} \quad [AgCl_4]^{3-}.$$

Ionul de argint se mai poate doza și sub formă de bromură de argint, care este mai puțin solubilă decît clorura de argint; dozarea se face în aceleași condiții ca și în cazul clorurii de argint, folosind ca reactiv precipitant acidul bromhidric.

Tot sub formă de cloruri se pot determina metalele alcaline: sodiu, potasiu, mai greu litiu (din cauza volatilității mai mari a clorurii de litiu). Metalele alcaline, sodiu și potasiu se pot determina sub formă de cloruri cînd se găsesc sub formă de combinații, care prin încălzire cu acid clorhidric concentrat, se pot transforma ușor în cloruri, cum sînt de exemplu, carbonații, azotații și acetații. Dacă metalele alcaline se găsesc sub formă de sulfați, aceștia se vor transforma în cloruri înlăturînd acidul sulfuric prin precipitare cu clorură de bariu. Cromații alcalini se reduc la ioni cromici (Cr^{3+}) prin încălzire cu acid clorhidric și alcool, iar după îndepărtarea alcoolului se precipită cromul cu amoniac. În cazul fosfaților, acidul fosforic se înlătură precipitîndu-l ca ferifosfat bazic. În filtrat se determină metalele alcaline.

Acidul sulfuric se folosește la precipitarea ionilor: Ba^{2}, Sr^{2+} și Pb^{2+} sub formă de sulfați greu solubili.

Precipitatele obținute sînt cristaline, ușor de filtrat și de spălat.

Clorurile, azotații, carbonații, sulfurile, cianurile, tiocianații și sărurile acizilor organici volatili ale multor elemente cum sînt: litiu, sodiu, potasiu, magneziu, calciu, cadmiu, zinc, mangan, cobalt ș.a. se pot transforma prin evaporare cu acid sulfuric în sulfați care se cîntăresc ca atare, după evaporare.

Hidrogenul sulfurat se utilizează în analiza cantitativă pentru precipitare, din soluție acidă, ca sulfuri a ionilor de argint, mercur, cupru, bismut, mangan, zinc, arsen și stibiu. Plumbul, cadmiul, staniul, molibdenul, nichelul, cobaltul și fierul se precipită sub formă de sulfuri numai atunci cînd trebuie să fie separați de alte elemente, însă nu se cîntăresc ca sulfuri ci se transformă în sulfați sau oxizi.

Scanned with OKEN Scanner

Precipitarea cu săruri.

Sulfatul de sodiu sau de potasiu pot fi utilizaţi pentru determinarea următoarelor elemente: calciu, stronţiu, bariu, plumb, înlocuind acidul sulfuric. De asemenea, în locul acidului clorhidric se pot folosi clorurile metalelor alcaline pentru precipitarea clorurilor de argint, mercur (I) sau plumb.

Unii cationi pot fi determinaţi sub formă de cromaţi, în special bariul şi plumbul. Precipitarea se face la fierbere, în soluţie acetică, cu o soluţie de cromat de amoniu în cazul bariului şi în soluţie azotică în cazul plumbului.

Ionii de magneziu, zinc, mangan, cobalt, cadmiu, bismut, aluminiu şi plumb precipită fosfaţii respectivi din soluţiile lor neutre sau slab acide, prin adaos de $(NH_4)_2HPO_4$, sau cu fosfat disodic în prezenţa amoniacului. Pentru unii dintre ionii menţionaţi, precipitarea se efectuează în prezenţa sărurilor de amoniu. Precipitatele care conţin apă de cristalizare, cu formula generală $MNH_4PO_4 \cdot xH_2O$, se usucă, apoi se cîntăresc în această formă, sau prin calcinare se transformă în pirofosfaţi ($M_2P_2O_7$). Bismutul şi aluminiul se precipită din soluţie acidă (primul din soluţia azotică, iar al doilea din soluţia acetică) sub formă de MPO_4 care prin calcinare rămîn neschimbaţi.

Carbonatul de amoniu, carbonatul de sodiu sau carbonatul de potasiu se folosesc în analiza gravimetrică mult mai rar deoarece precipitarea nu este cantitativă. Sub formă de carbonaţi se pot determina totuşi calciul, stronţiul şi bariul.

Ionii metalici cu structură exterioară de 18 şi 18+2 electroni, pot fi separaţi ca sulfuri prin precipitare cu hidrogen sulfurat. Cationii elementelor cobalt, nichel, fier, zinc, mangan, ş.a,. ale căror sulfuri au un produs de solubilitate mai mare, necesită concentraţii mai mari în ioni S^{2-}, care nu se pot realiza în mediu acid. Creşterea concentraţiei ionilor S^{2-} se obţine prin precipitare cu sulfură de amoniu sau cu o sulfură alcalină în loc de hidrogen sulfurat.

Sulfura de sodiu se poate folosi ca reactiv de precipitare, în locul hidrogenului sulfurat, pentru dozarea gravimetrică sub formă de sulfură a cadmiului, bismutului ori plumbului, cînd aceşti ioni se află în soluţii acide.

Prin descompunerea cu acizi a tiosărurilor obţinute în mediu alcalin, cu sulfură de sodiu sau de amoniu, se pot determina gravimetric, ca sulfuri, arsenul, seleniul, telurul, molibdenul, staniul ş. a.

7.1.1.3. Determinarea cationilor sub formă de săruri complexe

O altă clasă de combinaţii utilizată pentru determinarea cantitativă a cationilor este aceea a sărurilor complexe.

Cationii existenţi în soluţie pot fi precipitaţi sub formă de compuşi complecşi anorganici simpli sau dubli. Astfel, se utilizează $K_3[Cr(SCN)_6]$ pentru precipitarea bismutului sub formă de $Bi[Cr(SCN)_6]$, care se cîntăreşte după uscare la 120–130 °C. Cu sarea Reinecke $NH_4[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$ se

pot precipita cantitativ mai mulți ioni ca de exemplu Hg_2^{2+} și Cd^{2+}, cînd se formează precipitatele $Hg[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$ și respectiv $[Cd(CS(NH_2)_2)_2][Cr(SCN)_4(NH_3)_2]_2$ Compușii formați pot fi cîntăriți în această formă sau calcinați la oxizi.

Hexamina de cobalt s-a dovedit, de asemenea, un agent de precipitare cu răspîndire largă deoarece reacționînd cu diverși anioni complecși conduce la formarea de săruri complexe duble cu masă moleculară mare. Așa poate fi precipitat ionul $[TlCl_6]^{3-}$ ca $[Co(NH_3)_6][TlCl_6]$.

7.1.1.4. Determinarea cationilor sub formă de metale

În general metalele se depun prin electroliză și se pot cîntări direct în această formă. Prin electroliză se pot determina cu ușurință mai ales acele metale care sînt mai nobile decît hidrogenul, ca de exemplu cuprul, argintul, aurul, mercurul, paladiul, platina precum și metalele comune, care manifestă o supratensiune mare față de hidrogen în anumite condiții, ca : stibiul, bismutul, zincul, cadmiul, staniul, indiul, nichelul, cobaltul.

Ionii metalici se pot determina în formă elementară, din soluțiile lor și dacă se acționează cu anumiți agenți reducători. Astfel se determină bismutul. Oxidul de bismut sau sărurile bazice de bismut trec în bismut metalic prin topire cu cianură de potasiu, care se oxidează la cianat. Sărurile de bismut, în soluții puternic alcaline, în prezență de aldehidă formică și la cald se reduc la bismut.

Argintul se separă din soluțiile amoniacale diluate ale ionilor $[(Ag(NH_3)_2]^+$, sub influența unor reducători organici. Halogenurile de argint (clorura de argint, bromura de argint) și chiar sulfura de argint, în afară de iodura de argint, se reduc la argint metalic prin încălzire în curent de hidrogen. Prin calcinarea oxidului, a carbonatului, a cianurii de argint sau a sărurilor de argint ale acizilor organici, se obține de asemenea argint metalic. Tot așa și sărurile corespunzătoare de aur și platină dau metale prin calcinare, iar oxizii de cupru, nichel și cobalt se reduc la încălzire în curent de hidrogen pînă la metalele respective.

Sărurile de mercur, amestecate cu pulbere de fier, prin încălzire distilă vapori de mercur. Ei se prind pe un capac de argint (răcit cu apă) care se amalgamează.

Aurul se găsește sub formă de combinații solubile sau greu solubile, ca metal, ca aliaje ori în minereuri. Compușii greu solubili se pot aduce în soluție prin dizolvare în apă regală, cînd se formează $H[AuCl_4]$.

Uneori, cînd se găsesc amestecate mici cantități de aur cu mari cantități de sulfuri sau oxizi, minereul se pulverizează, se prăjește, apoi se tratează cu apă de clor (sau cu apă de brom) într-un flacon și se agită puternic. Aurul trece în soluție sub formă de clorură sau bromură.

Cianurile de aur se calcinează cu carbonat de potasiu și se reiau cu apă. În acest caz aurul rămîne sub formă de pulbere metalică.

Scanned with OKEN Scanner

Prin topire cu un amestec de sulf și carbonat alcalin, aurul și combinațiile sale se transformă în sulfosăruri solubile în apă. Din aceste soluții se precipită prin acidulare sulfura de aur, prin calcinare se descompune ușor rămînînd aer curat.

Precipitarea aurului cu agenți reducători se face din soluții lipsite de oxidanți (mai ales halogeni ori acid azotic). În prezență de oxidanți se fac mai multe evaporări la uscare cu acid clorhidric și numai după aceea se aplică una dintre metodele de reducere. Pentru cantități mari de aur se întrebuințează ca reducător bioxidul de sulf. Separarea aurului și a celorlalte metale prețioase (argintul și metalele platinice) din aliaje se face în mod obișnuit prin cupelare.

Determinarea metalelor prețioase direct din minereuri se poate face fie prin topire cu plumb, fie cu oxid de plumb și un reducător. În cazul minereurilor, pot rezulta pierderi prin dizolvarea metalelor prețioase în oxid de plumb.

7.1.2. Determinarea anionilor

7.1.2.1. Determinarea anionilor sub formă de săruri de argint

Pentru determinarea ionului Cl^- se folosește ca agent precipitant azotatul de argint. Precipitarea are loc în aceleași condiții ca și în cazul determinării ionului Ag^+ cu ioni Cl^-, adică în mediu acid și la cald.

În cazul în care soluția conține și săruri de metale grele, de exemplu clorură stanică, ferică sau de bismut, care dau ușor cloruri bazice, pentru a nu obține rezultate eronate este bine ca acestea să fie în prealabil precipitate cu hidroxid de amoniu. Cînd există și Fe (II), acesta se va oxida mai întîi prin încălzire cu acid azotic la Fe (III), pentru a evita o reducere a azotatului de argint la argint metalic. Dacă ionul Cl^- se găsește într-o clorură greu solubilă, aceasta se trece în soluție prin fierbere cu o soluție concentrată de carbonat de sodiu și apoi se procedează la precipitarea cu azotat de argint. În cazul cînd, clorura greu solubilă nu se poate dizolva cu o soluție de carbonat, atunci această operație se face printr-o topire alcalină uscată.

Determinarea ionului Cl^- din clorură mercuroasă, din clorură de argint, din clorură de titan se face introducînd aceste săruri greu solubile, împreună cu pulbere de cadmiu metalic, în acid sulfuric diluat și cald. În felul acesta, cationii acestor săruri se reduc la metal, iar în soluție rămîne clorura de cadmiu.

Determinarea gravimetrică a clorului liber, din apa de clor, de exemplu, nu se poate face prin tratarea directă a acesteia cu azotat de argint, deoarece nu tot clorul precipită sub formă de clorură de argint, ci o parte rămîne în soluție formîndu-se prin dismutare clorat. Pentru aceasta, este nevoie să se transforme mai întîi clorul molecular în ioni Cl^- și apoi să se facă precipitarea. Transformarea se realizează în diverse moduri: unul dintre ele constă în tratarea apei de clor cu amoniac și după încălzirea ușoară pînă la fierbere, clorul este transformat în parte în clorură de amoniu și în parte în hipoclorit de amoniu;

Scanned with OKEN Scanner

acesta din urmă se descompune la cald cu eliminare de azot și formare de clorură de amoniu.

Soluția răcită se acidulează cu acid azotic și se precipită cu azotat de argint.

Pentru determinarea clorului din substanțe organice se face transformarea acestuia în ioni Cl^-, prin topirea substanței cu hidroxid de potasiu și peroxid de sodiu, într-un creuzet de nichel.

Atunci cînd alături de ionii de clor există și ioni CN^-, se îndepărtează acidul cianhidric, după acidulare cu H_2SO_4 cu un curent de bioxid de carbon. Anionii ClO_3^- și ClO_4^- sub formă de săruri alcaline se reduc prin topire cu clorură de amoniu la ioni Cl^-, astfel:

$$KClO_3 + 2NH_4Cl = KCl + 2HCl + 3H_2O + N_2$$

Cloraţii alcalini se pot reduce la clorură și prin evaporări repetate pînă la uscare cu acid clorhidric, sau prin reducere cu sulfat feros ori cu zinc în pulbere. În aceste condiții percloraţii alcalini nu se reduc.

Acidul bromhidric se determină sub formă de bromură de argint. La dozarea acestui acid se întîlnesc aceleași cazuri ca și la acidul clorhidric; modul de lucru este analog, cu deosebire că se precipită întîi bromura de argint și numai după aceea se acidulează cu acid azotic.

Determinarea acidului iodhidric se face sub formă de iodură de argint întîlnindu-se aceleași posibilități de dezagregare și determinare ca și în cazul acidului clorhidric.

Ionul SCN^- se precipită ca AgSCN, procedîndu-se ca și pentru ionul de clor, în soluție slab acidulată cu acid azotic, folosind ca reactiv tot o soluție diluată de azotat de argint.

Acidul cianhidric se determină întocmai ca și ionii halogenilor. Acidul cianhidric liber sau din cianuri solubile simple și complexe de nichel, zinc și cadmiu se precipită cu o soluție diluată de azotat de argint la rece. Pentru a nu se pierde prin volatizare acidul cianhidric se dizolvă cianurile solide într-o soluție de azotat de argint. Precipitatul se prelucrează în același mod ca și halogenurile de argint. Determinarea acidului cianhidric din apa de migdale amare se efectuează tratînd-o cu azotat de argint, apoi se face soluția amoniacală și se precipită cianura de argint prin acidulare cu acid azotic. Din sărurile neionizabile, ca cianura mercurică și din cianurile complexe de Fe^{2+}, Fe^{3+} și Co^{3+} nu se poate precipita direct ionul CN^- sub formă de cianură de argint. Aceste cianuri complexe se fierb mai întîi cu oxid mercuric, în soluție amoniacală și soluția de cianură mercurică, astfel obținută, se tratează cu pulbere de zinc cînd precipită mercurul. În soluția filtrată și acidulată slab cu acid azotic se poate precipita cianura de argint.

Arseniaţii, cromaţii și hipofosfaţii se pot doza tot ca săruri de argint. Ionul AsO_4^{3-} din arseniaţi se poate determina printr-o metodă indirectă, prin precipitarea ionului arsenic sub formă de arseniat de argint cu azotat de argint în exces. Precipitatul format este separat, spălat și se dizolvă în acid azotic,

Scanned with OKEN Scanner

iar ionii de argint sînt precipitați ca clorură de argint, din cantitatea căreia se deduce cantitatea de ioni arsenici.

Cromații alcalini și cei de magneziu sau de calciu precipită în soluție neutră cu un exces de azotat de argint.

Hipofosfații precipită ca $Ag_4P_2O_6$ din soluții neutre cu azotat de argint; precipitatul format se dizolvă în cît mai puțină soluție de amoniac și ceea ce s-a obținut se picură apoi într-o soluție de acid clorhidric, rezultînd clorura de argint care se cîntărește. În felul acesta se determină indirect hipofosfatul.

7.1.2.2. Determinarea anionilor sub formă de săruri de bariu

Ionul tiocian se poate oxida cu apă de brom la ionul sulfuric, după reacția:

$$SCN^- + 4Br_2 + 4H_2O = SO_4^{2-} + 7Br^- + CNBr + 8H^+$$

Se precipită apoi ionul sulfuric cu clorură de bariu sub formă de sulfat de bariu.

Anionul SO_4^{2-} precum și S^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, după ce mai întîi au fost oxidați la SO_4^{2-}, se precipită ca sulfat de bariu, care este și forma de cîntărire.

Hidrogenul sulfurat se determină atît din soluțiile de sulfuri solubile cît și din sulfurile greu solubile. Pentru determinarea hidrogenului sulfurat ca sulfat de bariu trebuie mai întîi să se facă oxidarea lui cu apă oxigenată în mediu amoniacal. Apoi, din mediu de acid clorhidric se precipită sulfatul de bariu cu o soluție de clorură de bariu.

Pentru determinarea ionului sulfhidric dintr-o sulfură greu solubilă se procedează la dezagregarea sulfurii; aceasta se poate face în mediu acid pentru sulfurile cu solubilitate mică dar care se descompun ușor cu acizi, iar pentru cele foarte greu solubile prin tratare cu hidrogen în stare născîndă, sau oxidînd ionul sulfhidric la sulfat.

În cazul cînd sulfura se dizolvă în acizi, hidrogenul sulfurat degajat se prinde într-un vas ce conține o soluție amoniacală de apă oxigenată; antrenarea gazului se face cu hidrogen. Prin tratarea sulfurilor stabile față de acidul clorhidric (în stare fin pulverizată) cu hidrogen în stare născîndă se degajă hidrogen sulfurat care apoi prin oxidare este trecut în ionul SO_4^{2-}, care se determină.

În afară de oxidarea ionului S^{2-} cu apă oxigenată, se mai poate face oxidarea pe cale umedă cu apă de brom, cu acid azotic sau cu apă regală, iar pe cale uscată prin dezagregare alcalino-oxidantă.

Ionul sulfuros (SO_3^{2-}) se determină tot ca sulfat de bariu, după ce a fost oxidat. Oxidarea se poate face cu apă de clor sau cu apă de brom; se mai poate folosi pentru oxidare apa oxigenată sau percarbonatul de potasiu.

Anionul CrO_4^{2-} se determină sub formă de cromat de bariu. La fel, foarte mulți acizi organici ca: acidul propionic, acidul malonic, acidul tartric, acidul citric se determină prin precipitare cu clorură de bariu din soluții concentrate și neutre.

Scanned with OKEN Scanner

7.1.2.3. Determinarea anionilor sub formă de săruri de magneziu

Precipitarea ionului fosforic se face sub formă de fosfat de magneziu și amoniu, cristalizat cu 6 molecule de apă, care prin calcinare trece în pirofosfat de magneziu.

Pentru obținerea precipitatului se procedează invers ca la precipitarea magneziului cu fosfat acid de amoniu:

$$(NH_4)_2HPO_4 + MgCl_2 \xleftrightarrow{NH_3} MgNH_4PO_4 + 2Cl^- + H^+ + NH_4^+.$$

Fosfatul obținut cristalizează cu 6 molecule de apă și se poate cîntări în această formă, după uscare. Prin calcinare la o temperatură ridicată, forma de cîntărire este $Mg_2P_2O_7$.

În prezența ionilor Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+} se adaugă acid citric neutralizat în prealabil cu carbonat de sodiu, pentru a fi complexați acești ioni.

Determinarea ionului arsenic din arseniați se poate face sub formă de $MgNH_4AsO_4 \cdot 2H_2O$, care se calcinează final la piroarseniat ($Mg_2As_2O_7$).

Acidul hipofosforos (H_3PO_2) se determină final ca pirofosfat de magneziu, după ce în prealabil a fost oxidat la acid fosforic cu acid azotic. Precipitarea se face cu o sare solubilă de magneziu.

Acidul fosforos (H_3PO_3) se determină ca pirofosfat de magneziu printr-un procedeu identic ca și în cazul acidului hipofosforos.

7.1.2.4. Determinarea anionilor sub formă de oxizi

O primă variantă a acestei metode constă în precipitarea acizilor sub formă de săruri mercuroase și apoi acestea prin calcinare sînt transformate în oxizi. Așa se pot determina ionii CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, VO_3^- cînd aceștia se găsesc sub formă de săruri alcaline solubile. Metoda constă în transformarea acestor ioni cu ajutorul azotatului mercuros într-o sare mercuroasă greu solubilă; prin calcinare, se volatilizează mercurul și se obțin anhidridele respective: Cr_2O_3, MoO_3, V_2O_5 și WO_3.

Se mai pot precipita ca oxizi hidratați și transforma apoi în oxizi următorii anioni: silicic, wolframic, titanic, niobic, tantalic precum și sărurile de staniu, de zirconiu, de mangan care prin tratare cu acid clorhidric, azotic sau sulfuric dau acizii respectivi sub formă de precipitate gelatinoase.

Aceste precipitate se calcinează la o temperatură în jur de 1 000 °C, cînd se transformă în oxizii respectivi: SiO_2, WO_3, TiO_2, Nb_2O_5, Ta_2O_5, SnO_2, ZrO_2, formă sub care se cîntăresc.

Cele mai bune metode pentru determinarea telurului, cînd acesta se găsește singur sau în prezența seleniului, sînt acelea prin care telurul se precipită ca TeO_2. Acesta are o compoziție constantă fiind stabil față de aer, nu este higroscopic, nu se hidratează în apă acidulată.

Scanned with OKEN Scanner

După această metodă, telurul se poate determina și în prezența seleniului, dar nu în prezența altor elemente ce pot precipita în mediu alcalin.

7.1.2.5. Determinarea anionilor sub formă de săruri de calciu

Din soluții apoase sau alcoolice se pot determina ionii : fluorhidric, carbonic, oxalic, tartric și alți acizi organici, sub formă de săruri de calciu, prin precipitare cu clorură de calciu.

7.1.2.6. Determinarea anionilor sub formă de săruri de plumb

Ionul fluorhidric poate fi precipitat, din soluție neutră sau slab acidă, cu o soluție saturată de clorură de plumb, formîndu-se precipitatul PbFCl.

Pentru seleniați s-a propus determinarea sub formă de $PbSeO_4$. Precipitarea se face cu azotat de plumb la fierbere. La precipitare nu trebuie să se adauge un exces mare de reactiv, deoarece seleniatul de plumb adsoarbe ionii de plumb.

Acidul oxalic și ionul sulfuric se pot determina sub formă de săruri de plumb, cu toate că acestea nu au o solubilitate foarte mică.

7.1.2.7. Determinarea anionilor ca săruri complexe ale acidului polimolibdenic

În prezența elementelor din grupa a treia analitică și a elementelor alcalino-pămîntoase, ionul fosforic se precipită ca fosfomolibdat de amoniu $(NH_4)_3 [P (Mo_3O_{10})_4] \cdot 2H_2O$. Ionii Cl^-, F^-, SiO_3^{2-}, BO_2^-, AsO_4^{3-} și toți acizii organici trebuie să fie îndepărtați înainte de a se face precipitarea.

Ionul arsenic din arseniați, se poate de asemenea precipita ca arsenomolibdat de amoniu, precipitarea fiind mai puțin completă în cazul ionului fosforic.

7.1.2.8. Determinarea anionilor sub formă de amine complexe

Unii anioni se pot determina sub formă de amine complexe, ca de exemplu, acizii vanadiului cu $[Co (NH_3)_6] Cl_3$, instituindu-se astfel metode de determinare pentru VO_3^{3-}, $V_2O_7^{4-}$, $V_6O_{17}^{4-}$.

Anionul ferician se poate determina gravimetric sub formă de : $[Co (NH_3)_6] \cdot [Fe (CN)_6]$.

7.1.2.9. Determinarea anionilor sub formă de săruri de potasiu

Determinarea anionilor ca săruri de potasiu se folosește foarte rar. De exemplu, acidul percloric se precipită la 80—90 °C cu o soluție saturată de acetat de potasiu. Uscarea se face la 110 °C. Se cîntărește $KClO_4$.

Scanned with OKEN Scanner

7.1.2.10. Determinarea anionilor sub formă de elemente

În general, anionii seleniului se reduc la seleniu elementar cu ajutorul diferiților reducători și, mai ales, cu săruri de hidrazină și bioxid de sulf. Dacă în soluția de selenit există acid azotic liber, se neutralizează cu amoniac și apoi se adaugă acid clorhidric concentrat, sau mai bine, se evaporă soluția înainte de precipitare cu acid sulfuric. Evaporarea nu se efectuează nici o dată pînă la uscare, deoarece atunci au loc pierderi mari de seleniu prin volatilizare.

Seleniații se pot determina în același mod, procedîndu-se ca și în cazul seleniților.

Din seleno-cianuri (M (I) SeCN), seleniul se poate precipita sub formă elementară prin simplă tratare cu acid clorhidric la cald. În timp ce se degajă acidul cianhidric, seleniul se separă sub formă coloidală roșie, care după cîteva minute de încălzire se aglomerează, transformîndu-se în seleniu metalic cenușiu.

Seleniurile sînt atacate cu acid azotic și evaporate pînă la crustă cristalină. În felul acesta, seleniurile trec în seleniți.

Determinarea telurului din teluriți și telurați se face prin precipitare la telur elementar. Din mediul de acid clorhidric se face reducere cu săruri de hidrazină (hidrat sau clorhidrat), ori cu un curent de bioxid de sulf sau cu o soluție saturată de bioxid de sulf. Reducerea se mai poate face și cu bioxid de sulf în prezență de iodură de potasiu, în mediu de acid clorhidric, metodă care permite separarea telurului de bismut. În felul acesta, ionul de bismut rămîne în soluție sub formă de iodură bazică de bismut. Metoda este imprecisă deoarece reține iod și se aplică numai pentru cantități mici de telur.

7.2. Precipitanți organici

7.2.1. Generalități

Reactivii organici, datorită proprietăților analitice superioare ocupă un loc din ce în ce mai important în analiza chimică anorganică. Ei dau cu ionii metalici reacții cu sensibilitate foarte mare și mult mai selective decît reactivii anorganici. Formează cu ionii anorganici precipitate cu o solubilitate mică, masă moleculară mare, cu efect de coprecipitare mic și, de aceea, se folosesc cu succes în analiza gravimetrică.

Prin utilizarea acestor reactivi în analiza anorganică au fost simplificate și înlăturate unele dificultăți ce apăreau la separarea ionilor.

Una din trăsăturile distinctive ale orientării științifice din zilele noastre în chimia analitică o formează și studiul sistematic al reactivilor organici, bazat pe stabilirea unor relații de dependință între structura reactivilor organici și capacitatea lor de a da reacții cu diferiți ioni.

Nu a fost încă găsită o teorie universal aplicabilă a modului de reacție a acestor reactivi cu ionii anorganici, dar s-au obținut progrese considerabile în această direcție.

Scanned with OKEN Scanner

În general, reacţiile analitice cu reactivi organici pot fi clasificate în: reacţii fără schimbări de valenţă; reacţii de oxido-reducere şi reacţii cu formare de complecşi.

Reacţiile ce nu prezintă schimbări de valenţă sînt în mod obişnuit reacţii acido-bazice. Compuşii organici ce conţin grupări ca: —COOH şi —SH pot să reacţioneze cu ionii metalici prin formare de săruri simple; un exemplu de acest tip de reactivi este acidul oxalic, întrebuinţat în reacţia de precipitare a ionului de calciu.

Acizii organici sînt foarte des utilizaţi ca precipitanţi pentru toriu, elementele pămînturilor rare, zirconiu şi hafniu. Astfel, acizii benzoic, difenic şi sebacic sînt folosiţi în special la determinarea toriului. Totuşi, cei mai mulţi acizi organici sînt utilizaţi ca reactivi pentru ionii metalici, nu prin formare de săruri simple, ci prin formare de complecşi.

Reacţii de oxido-reducere. Puţini dintre reactivii organici sînt întrebuinţaţi ca oxidanţi în analiza anorganică, de exemplu cloramina *T* este un agent oxidimetric, reacţionînd uşor, asemănător cu soluţia unui hipoclorit; poate oxida în mediu alcalin As (III), Sb (III) şi Sn (II). Exemple de reactivi organici care au caracter reducător sînt mult mai numeroase. Acidul oxalic şi sarea sa de sodiu sînt substanţe standard folosite în reacţiile redox, pentru prepararea soluţiilor etalon ce au caracter reducător. Hidrochinona precipită aurul din soluţie clorhidrică. Complecşii metalici ai tioanalidei pot fi determinaţi prin oxidare cu iod, tioanalida fiind oxidată la ditioanalidă. Tioureea precipită seleniu din seleniţi. Acidul ascorbic este un agent reducător, oxidîndu-se la acid dihidroxiascorbic. Indigo-carminul se oxidează cu ionul ferician la dihidroindigo ş.a.

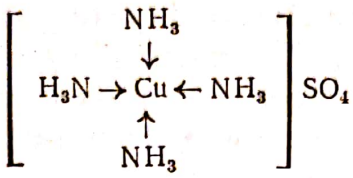
Reacţii cu formare de complecşi. Combinaţiile complexe, în cea mai mare parte, rezultă din unirea reciprocă a unor molecule care au o existenţă de sine stătătoare. Unii complecşi şi anume sărurile duble există numai în stare solidă, ca compuşi de reţea, care sînt disociaţi complet în soluţie în ionii componenţilor simpli.

Compuşii complecşi de coordinaţie conţin un ion sau un atom central (de obicei un ion metalic), în jurul căruia sînt grupate (coordinate) un număr de atomi, grupări atomice, molecule sau ioni, denumiţi *liganzi*. Liganzii pot fi unidentaţi sau polidentaţi, după cum conţin una sau mai multe grupări capabile să coordineze. Atunci cînd se combină un ligand polidentat cu un ion metalic se pot forma unul sau mai multe cicluri, dînd naştere la compuşii *chelaţi*.

Chelatizarea.

Teoria coordinaţiei a lui Werner prezintă o interpretare stereochimică a compuşilor de coordinaţie. El porneşte de la ideea că un element poate să posede în plus faţă de valenţa primară sau normală, o valenţă reziduală sau secundară. Această valenţă sau număr de coordinaţie este în mod obişnuit patru sau şase. Werner presupune, de asemenea, că grupele coordinate sînt dirijate în spaţiu către vîrfurile unui tetraedru sau pătrat pentru compuşii

cu număr de coordinație 4, și către vîrfurile unui octaedru pentru compușii cu număr de coordinație 6. Grupele coordinate în jurul atomului central formează prima sferă (de coordinație), iar grupările sau elementele ionizabile formează a doua sferă (de ionizare); de exemplu, complexul $Cu(NH_3)_4 \cdot SO_4$ se poate scrie:



în care săgețile reprezintă legături covalente coordinative.

În prima sferă sînt coordinate 4 molecule de amoniac, iar în a doua sferă se găsește ionul SO_4^{2-}. În soluție acest compus se va disocia formînd 2 ioni și anume: $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ și SO_4^{2-}.

Lewis a dat o interpretare electronică a complecșilor lui Werner și a considerat că legătura coordinativă a lui Werner se formează prin punerea în comun a unei perechi de electroni, ambii electroni aparținînd grupei ce coordinează.

Complecșii interni, care includ un număr mare de compuși complecși cu importanță analitică mare, sînt formați cu ajutorul grupărilor polidentate și sînt chelați neelectroliți. Ei posedă atît legături covalente cît și legături covalente coordinative. Complecșii cu structură internă sînt foarte stabili, insolubili în apă dar de obicei solubili în solvenți nepolari și de cele mai multe ori sînt intens colorați.

Grupări ligande.

Autorii diverselor cărți de chimie clasifică liganzii în mod diferit. Unii consideră ca factor de clasificare numărul relativ de grupări acide și de grupări coordinative; alții împart liganzii în diferite clase după numărul de grupări reactive (unidentate, bidentate ș.a.) și apoi în interiorul fiecărei clase îi subîmparte după distribuția grupărilor între compuși cu grupări acide și compuși cu grupări ce coordinează.

Cele mai importante grupări acide sînt: —COOH, $—SO_3H$, —OH, $—PO_3H_2$, =NOH, $—NH_2$, =NH. Aciditatea unei grupări acide poate fi mărită, iar bazicitatea unei grupări bazice micșorată, prin substituirea în molecula ligandului de grupări electronegative, în anumite poziții față de grupările reactante.

Grupele donoare sau de coordinare ale liganzilor conțin atomi de O, N și S. Cele mai întîlnite grupe formatoare de legături coordinative (donoare) sînt: =C=O, =C=S, —N=N—, =NOH, $—NH_2$, =NH, ≡N, —NO, —O—, —OH:

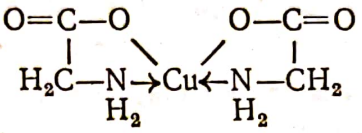
Ioni metalici ce formează complecși.

Majoritatea ionilor metalici pot forma complecși cu reactivi organici, însă elementele de tranziție prezintă cea mai mare tendință în acest sens. Metalele alcaline și alcalino-pămîntoase formează astfel de compuși numai cu liganzi

care au o afinitate puternică pentru metale; de exemplu, calciul şi magneziul formează complecşi foarte stabili cu acidul etilendiaminotetraacetic (*EDTA*).

Formarea complecşilor interni.

Aşa după cum s-a văzut, atunci cînd molecula substanţei organice posedă atît o grupare acidă cît şi o grupare donoare, poate să aibă loc în reacţia cu ionul metalic atît înlocuirea hidrogenului din gruparea acidă cît şi stabilirea de legături coordinative cu gruparea ce posedă perechi de electroni neparticipanţi, formînd *complecşi interni*. Ca exemplu, se dă sarea de cupru a acidului aminoacetic:



Molecula unui complex intern are deci o structură ciclică.

În ceea ce priveşte stabilitatea complecşilor interni există o anumită ordine pentru aceeaşi grupă donoare, în funcţie de ionul metalic. Astfel, stabilităţile complecşilor interni proveniţi de la metalele bivalente variază în modul următor: Pt>Pd>Hg>UO_2>Be>Cu>Ni>Co>Pb>Zn>Cd>Fe>Mn>Ca>Sr>Ba. Stabilitatea acestor compuşi creşte cu mărirea sarcinii, cu micşorarea razei şi cu creşterea afinităţii pentru electroni a ionului central. Prin urmare, metalele alcaline au cea mai mică tendinţă de a forma complecşi.

Complecşii interni posedă foarte des stabilităţi anormal de mari, existînd cîte o dată o stabilizare a stării de valenţă a ionului metalic central; astfel complecşii interni ai Co(III) şi Tl(III) sînt foarte stabili. În alţi complecşi interni există o stabilizare a părţii organice a complexului; de exemplu, complecşii interni cu tionalida ai Co(III) şi Tl(III) sînt foarte stabili la oxidare, cu toate că tionalida este uşor oxidată. Un factor de stabilizare poate fi energia de rezonanţă; de exemplu, s-a găsit că β-dicetonele ca şi acetilacetona formează cu ionul de Cu(II) complecşi interni mai stabili decît salicilaldehida. Se atribuie această stabilizare unei pronunţate rezonanţe benzenoidice în cazul dicetonelor. Mărimea ciclului într-un complex intern afectează de asemenea stabilitatea sa: ciclurile alcătuite din cinci atomi sînt în general mult mai stabile, deşi ciclurile aromatice sau conjugate cele mai stabile sînt cele alcătuite din şase atomi.

Împiedicarea sterică.

S-au făcut numeroase studii asupra existenţei unei împiedicări sterice în complecşi. În general, prin împiedicare sterică se măreşte mult selectivitatea reactivilor. Pentru aceasta s-a ales ca exemplu, efectul substituirii în poziţiile 3,5 ale acidului picric; acidul dimetilpicric precipită şi stronţiul şi bariul; acidul metilpropilpicric şi etilmetilpicric precipită cantitativ bariul dar nu şi stronţiul. La fel în cazul 8-hidroxichinolinei, substituirea unor grupări în

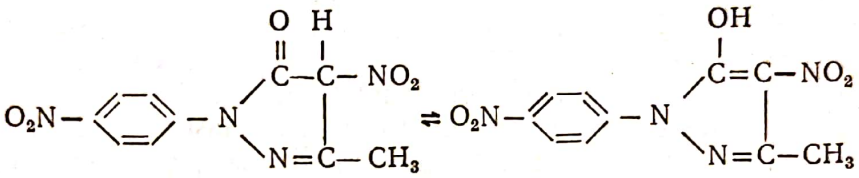
poziție vecină azotului reduc posibilitatea de formare a compușilor insolubili cu aluminiul. Substituirea de grupări cu volum mare în vecinătatea grupărilor reactante produce un efect steric pronunțat.

Tautometria.

Comportarea unor reactivi indică existența unei tautomerii. Foarte frecvent apare enolizarea grupei $—NO_2$ în $—NO_2H$, atît în compușii nitroalifatici cît și nitroaromatici.

Transformarea culorii galbene în roșie, obținută în soluție alcalină a compușilor nitro, este atribuită enolizării și prin urmare formării structurii chinoide.

Astfel, acidul picrolonic prezintă două forme tautomere:



La fel în complecșii metal-ditizonat se află un tautomerism ceto-enol.

Solubilitatea compușilor formați și precipitarea.

Într-o reacție de precipitare, convenabil este ca solubilitatea reactivului în apă să fie foarte mare, iar compusul format să fie greu solubil.

Cu toate că nu este totdeauna posibil să se prezică solubilitatea compusului pe baza structurii sale, există totuși diferite considerații generale ce leagă solubilitatea de structura substanței.

Cei mai mulți reactivi organici sînt acizi slabi (mai rar baze slabe) și sînt de obicei puțin solubili în apă. Solubilitatea poate fi mărită totuși prin transformare într-o formă ionică. Astfel, sarea de sodiu a acidului etilendiaminotetraacetic (*EDTA*) este mai solubilă decît acidul respectiv. Un exemplu obișnuit este solubilitatea apreciabilă a ditizonei în soluții alcaline, pe cînd în soluții acide este greu solubilă. Solubilitatea reactivilor organici în apă mai poate fi mărită prin introducerea în molecula lor a grupărilor acide, cum sînt: gruparea sulfonică, fosfonică, arsonică și carboxilică, deoarece în felul acesta se pot stabili forțe ion-dipol între reactiv și dizolvant. De asemenea, introducerea în moleculă a unei grupări care poate forma legături de hidrogen cu apa, va conduce la creșterea solubilității în apă.

Așadar alcoolii, acizii, cetonele, eterii, esterii, aminele și nitrilii sînt mult mai solubili în apă decît hidrocarburile de la care au derivat. Introducerea de substituenți care fac să crească masa părții nepolare sau nehidratabile, este cunoscută ca *efect de îngreunare*. Deși îngreunarea moleculară este un mijloc efectiv folosit pentru micșorarea solubilității complecșilor metalici în apă, ea conduce de asemenea la descreșterea solubilității reactivului. La acizii, alcoolii, cetonele și nitrilii alifatici, miscibilitatea completă cu apa dispare pentru cei care au

patru sau cinci atomi de carbon; la fel în seria heterociclilor cu azot, piridina şi derivatul 2-metil (α-picolina) sînt foarte solubili în apă, pe cînd chinaldina şi β-naftochinaldina sînt puţin solubili.

Complecşii interni sînt de obicei insolubili în apă şi solubili în solvenţi nepolari, cu toate că se întîlnesc şi excepţii.

Foarte mulţi dintre complecşii interni sînt suficient de greu solubili pentru a putea fi utilizaţi în precipitările cantitative ale ionilor metalici. În unele cazuri, cînd se obţin complecşi cu o compoziţie stoechiometrică definită se poate face numai o uscare a precipitatului, iar în alte cazuri produşii obţinuţi au compoziţie nesigură sau sînt instabili şi de aceea precipitatele se calcinează transformîndu-le în oxizi.

Raţiunea pentru care aceşti reactivi sînt aşa de mult folosiţi în analiza gravimetrică se datoreşte avantajelor mari pe care le prezintă:

— compuşii formaţi prin acţiunea reactivilor organici sînt deseori foarte puţin solubili în apă, deci se poate face o precipitare şi o spălare cantitativă.

— precipitatele obţinute se filtrează uşor, în multe cazuri cu mult mai uşor decît precipitatele acelorași ioni cu reactivi anorganici;

— fenomenul de coprecipitare are loc într-o măsură mai mică;

— precipitanţii organici au mase moleculare mari, prin urmare, procentajele elementelor ce se determină în precipitatele formate sînt mici, factorul de transformare mic şi deci rezultatul analizei mai exact;

— există posibilitatea sintetizării unor reactivi organici cu cele mai variate proprietăţi;

— reactivii organici sînt, de cele mai multe ori, acizi slabi şi deci solubilitatea compusului format cu ionul de analizat depinde de *p*H, în felul acesta putîndu-se efectua o separare la un *p*H controlat;

— prin împiedicări sterice şi îngreunări moleculare se pot realiza, de asemenea, multe separări;

— se pot efectua şi separări de anioni prin precipitarea lor cu reactivii organici în formă cationică (R_4N^+, R_4As^+, R_3NH^+ ş. a.).

7.2.2. Tipuri de reacţii ce folosesc ca agenţi de precipitare, reactivi organici

Diferite substanţe organice sînt folosite ca reactivi, cu un rol secundar, în analiza anorganică, îndeplinind diferite funcţii de importanţă practică. Astfel, se pot utiliza ca lichide de spălare, de exemplu, atunci cînd precipitatul se aduce la o masă constantă prin uscare se face o spălare cu alcool şi eter sau acetonă. Alte substanţe organice au fost propuse ca ajutători, în determinările gravimetrice, pentru a modifica sau îmbunătăţi caracterul precipitatului; astfel, agar-agarul este recomandat pentru a favoriza coagularea sulfurii de zinc sau a sulfatului de bariu. La precipitarea sulfurii de zinc, interferenţa datorită coprecipitării sulfurii de cobalt este micşorată apreciabil în prezenţa unor cantităţi mici de aldehidă, de exemplu acroleină. În ultima vreme, reactivii organici au fost introduşi în analiza gravimetrică ca absorbanţi ai vaporilor de apă şi ai gazelor (amoniac, bioxid de carbon) precum şi ca generatori ai agenţilor de uscare.

Scanned with OKEN Scanner

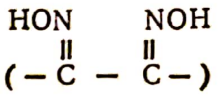
Funcția principală a reactivilor organici pentru analiza gravimetrică este însă de a precipita ionii metalici sau alți constituenți, în vederea unei determinări sau separări.

Clasificînd reacțiile de precipitare cu reactivii organici în funcție de caracterul produsului obținut, apar șase clase de astfel de reacții : reacții cu formare de complecși interni ; reacții cu formare de amine complexe ; reacții cu formare de compuși tip sare ; reacții cu formare de complecși de adsorbție sau lacuri ; reacții de reducere la element ; reacții de precipitare internă.

7.2.2.1. Complecși interni

Majoritatea reactivilor organici utilizați pentru precipitarea ionilor sînt agenți de chelatizare. Reactivii organici care conduc la formarea de complecși interni sînt caracterizați prin anumite grupări reactante (*grupări funcționale*) care sînt responsabile de formarea legăturilor cu ionul ce se precipită. Reactivii menționați vor fi prezentați avînd la bază aceste grupări funcționale.

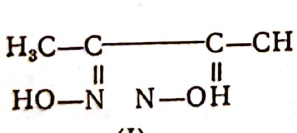
Grupa dioximelor



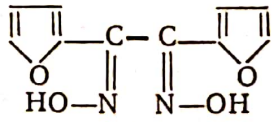
Un reactiv ce aparține acestei grupe, mult utilizat în analiza gravimetrică, ca agent de precipitare este diacetildioxima (dimetilglioxima) (I) ; cu ionul Ni^{2+} formează, în mediu neutru sau slab alcalin (amoniacal), un precipitat roșu. Dimetilglioxima este reactiv și pentru ionul paladiu cu care formează un precipitat galben în mediu slab acid ;

Selectivitatea reacției cu α-dioximele este asociată cu configurația grupării respective.

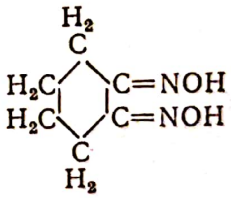
Ionul Ni^{2+} dă reacții similare și cu alte α-dioxime ca : furildioxima (II), ciclohexandiondioxima (nioxima) (III) și altele :



(I)

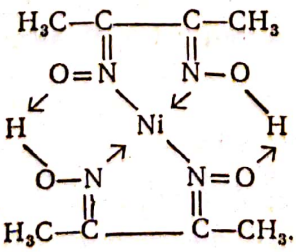


(II)



(III)

Structura compusului format între ionul metalic bivalent și dimetilglioxima este următoarea :



— Legătură covalentă
→ Legătura covalentă coordinativă

Scanned with OKEN Scanner

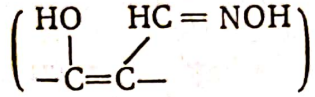
Atomii de azot sînt distribuiţi în jurul metalului după o configuraţie plan-patratică, iar atomii de hidrogen formează cu atomii de oxigen legături de hidrogen.

Dimetilglioxima este un compus cristalin alb, foarte puţin solubil în apă dar solubil în alcool şi acetonă.

Nioxima dă o reacţie mult mai sensibilă cu ionul de nichel decît dimetilglioxima, compusul format prezintă un factor gravimetric favorabil, fiind mai mic.

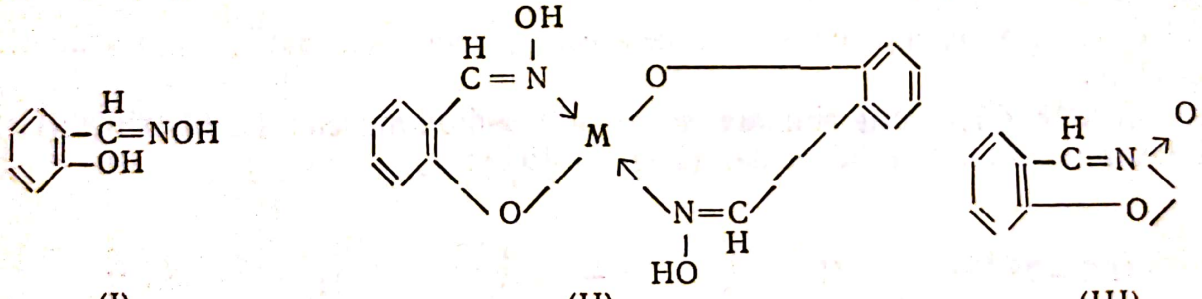
Au fost propuşi şi alţi reactivi de precipitare pentru nichel, aparţinînd acestei clase şi anume: eterii metilaţi ai dioximelor, imino-oximele şi alţii care de asemenea dau precipitate asemănătoare.

Grupa hidroxioximelor



Această grupă funcţională, legată de un sistem aromatic, conduce la reacţii cu ionii metalici prin care se formează complecşi interni. Reacţionează în special cu ionul Cu^{2+} în mediu acid. Mai pot forma precipitate cu reactivi din această grupă şi alţi ioni cum sînt: Pd^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+}, Hg_2^{2+} ş.a., în soluţie neutră. Dintre reactivii care conţin această grupă, cel mai folosit este salicilaldoxima şi este cunoscut ca precipitant pentru ionul Cu^{2+}.

Salicilaldoxima (I) formează cu ionii metalici bivalenţi compuşi ce au configuraţia (II), în care atomii de hidrogen fenolici sînt înlocuiţi prin ionul metalic:

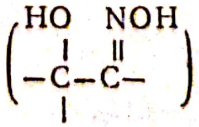


(I) (II) (III)

S-a găsit că în prezenţă de alcalii, compusul cuprului cu salicilaldoxima diferă de cel prezentat mai sus (II), prin faptul că ionul metalic şi reactivul intră în proporţii echimoleculare, configuraţia (III). Diferenţa este atribuită ionizării hidrogenului grupei oximice, astfel că reactivul se comportă ca un acid bibazic.

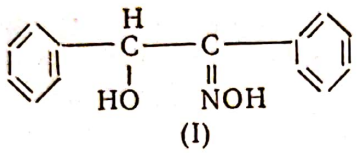
Au fost preparaţi şi studiaţi diverşi derivaţi ai salicilaldoximei cu grupe halogen sau nitro, fără să se găsească diferenţe importante faţă de compusul de bază.

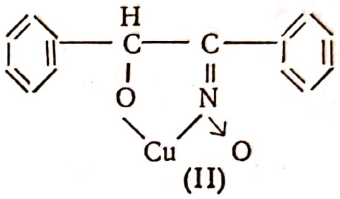
Grupa α — aciloinoximelor



Reactivii ce conțin grupa aciloinoximă prezintă o mare selectivitate pentru ionul Cu^{2}, formînd complecși greu solubili în apă, de culoare verde. Cel mai reprezentativ reactiv aparținînd acestei grupe, este α-benzoin-oxima (I), care are o mare afinitate pentru ionul de Cu (II); de aceea este numită și cupron. α-Benzoin-oxima este un compus cristalin alb, puțin solubil în apă, dar se solubilizează ușor în alcool sau în soluție de hidroxid de amoniu.

Cu ionul de cupru se pare că reactivul acționează ca un acid bibazic, deoarece atît grupa oximică cît și grupa hidroxilică ionizează în soluție alcalină (tartrat amoniacal) și dă un produs (II) ce conține ionul metalic și reactivul în proporții echimoleculare:


(I)


(II)

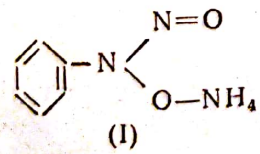
Reactivul se folosește, de asemenea, pentru precipitarea cantitativă a molibdenului din soluție de acid sulfuric, fără să se cunoască exact compoziția precipitatului, dar prin calcinare se obține MoO_3, care poate fi cîntărit și rezultatele sînt satisfăcătoare.

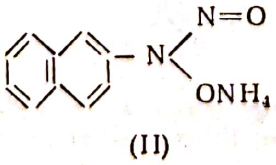
Niobiul, siliciul, paladiul, wolframul și tantalul interferă și de aceea trebuie separați. Vanadiul (V) și cromul (VI) interferă, dar se pot reduce cu acid sulfuros la stări de valență inferioare.

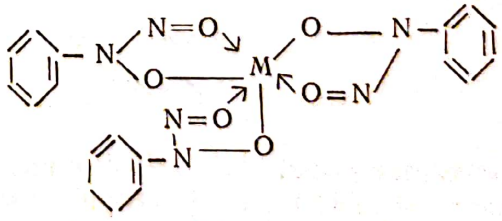
S-au preparat și alți reactivi organici care conțin această configurație de aciloin-oximă, ce formează de asemenea precipitate cu ionul cupru; stabilitatea unora dintre acești compuși este mai mică decît cu α-benzoin-oxima, fiind solubili în exces de amoniac.

Grupa nitrozo-compușilor

În rîndul precipitanților organici, un loc important îl păstrează doi derivați nitrozo-hidroxilaminei. Aceștia sînt: cupferonul sau sarea de amoniu a fenilnitrozohidroxil-aminei (I) și neocupferonul sau sarea de amoniu a naftil-nitrozo-hidroxilaminei (II). În reacția cu ionii metalici trivalenți formează precipitate cu structura (III):


(I)


(II)

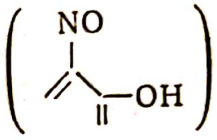

(III)

Acțiunea celor doi reactivi este asemănătoare, cu deosebirea că reactivul (II), avînd o masă moleculară mai mare, formează precipitate mai voluminoase și mai puțin solubile. După structura produșilor formați cu ionii metalici

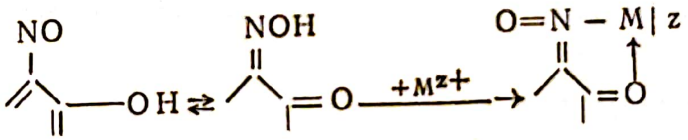
reiese că ionul labil de hidrogen sau de amoniu este înlocuit cu ionul metalic, iar între oxigenul grupei nitrozo şi ionul metalic se stabileşte o legătură coordinativă. Coordinarea deci se face prin oxigen şi nu prin azot, deoarece aşa rezultă un ciclu de cinci atomi, mai stabil. Cupferonul şi neocupferonul în stare pură sînt compuşi cristalini albi, foarte solubili în apă şi în mulţi solvenţi organici (alcool, acetat de etil şi cloroform). Aceşti doi reactivi reacţionează în special cu ionii elementelor din grupa a IV-a, deoarece aceştia au sarcină mare şi volum mic; sarcina mare permiţînd coordinarea prin oxigenul electronegativ. Toriul (IV) este numai parţial precipitat din soluţii diluate de acid, probabil din cauza faptului că acest ion este mai mare decît ceilalţi ioni din aceeaşi grupă.

Cupferonaţii şi neocupferonaţii au de obicei o compoziţie nedefinită, care împreună cu instabilitatea lor face imposibilă folosirea tehnicii gravimetrice directe; determinări de elemente se realizează prin calcinarea lor la oxizi.

Grupa o — nitrozofenolilor

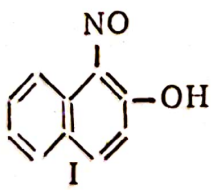


Această grupare formează complecşi interni cu unele metale, în special prezintă interes analitic complecşii cu paladiul în stare de valenţă II şi cu cobaltul în stare de valenţă III. Mulţi cercetători au studiat mecanismul de reacţie al acestei grupe, fără să se ajungă la o concluzie definitivă; se crede că forma care reacţionează este oxima izonitrozo tautomeră:

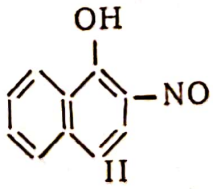


în care ionul metalic înlocuieşte hidrogenul oximei.

Din această clasă de reactivi se folosesc obişnuit ca precipitanţi doi nitrozonaftoli izomeri, α-nitrozo-ß-naftolul (I), şi ß-nitrozo-α-naftolul (II):



I



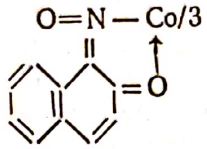
II

α-Nitrozo-ß-naftolul a fost preparat de Ilinski (1884) şi este primul reactiv organic folosit în scopuri analitice, fiind aplicat la determinarea cobaltului trivalent. Formează precipitate cu ionii multor elemente ca: cobalt, fier, cupru, paladiu, vanadiu, zirconiu şi uraniu. A fost întrebuinţat la determinarea gravimetrică a paladiului, cuprului şi fierului şi mai ales a cobaltului. Reactivul este o substanţă solidă, de culoare brună, insolubilă în apă, solubilă în alcool, în eter, în acid acetic şi în soluţii alcaline.

Scanned with OKEN Scanner

Ionul Co^{3+} reacționează cu α-nitrozo-ß-naftolul în soluție slab acidă, formînd un complex insolubil, roșu-purpură. Complexul cobaltului, (ca și ai ferului și paladiului în starea de valență II), odată format, este stabil și în mediu puternic acid, permițînd în felul acesta o separare de nichel, prin tratarea precipitatului cu acid clorhidric.

Compoziția precipitatelor formate cu acești reactivi nu este constantă și de aceea trebuie să se facă calcinare la oxid. Numai complexul cobaltului are o structură cunoscută (III). stabilă și poate fi cîntărită direct după uscare:

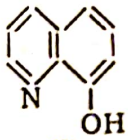


(III)

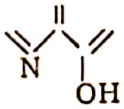
Dar se poate face și o calcinare la oxid (Co_2O_3).

8 — *Hidroxichinolina și derivații ei*

8-Hidroxichinolina este cunoscută și sub numele de oxină sau 8-chinolinol și are formula (I) în care configurația responsabilă pentru formarea compușilor cu ionii metalici este grupa funcțională (II).



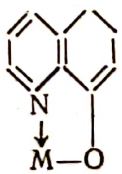
(I)



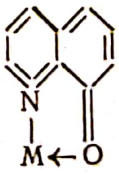
(II)

8-Hidroxichinolina este o substanță cristalină, insolubilă în apă dar solubilă în alcool, în cloroform și în acizi diluați. Pentru a fi folosită ca precipitant se întrebuințează o soluție în acid acetic diluat.

Prin combinare cu ionii metalici se formează cicluri de cinci atomi în care azotul are proprietăți donoare iar hidrogenul labil din grupa fenolică este înlocuit cu un echivalent de metal. Mecanismul de formare al complecșilor este considerat că are loc pe baza unui echilibru ce există între structura fenolică și structura chinoidă (III și IV):



(III)



(IV)

Prima, structura fenolică predomină, dar poate să treacă, în soluție, într-o formă chinoidă.

Ciclul de cinci atomi format cu ionii metalici asigură obținerea de structuri stabile ale compușilor. În ceea ce privește stabilitatea compușilor formați cu ionii metalici bivalenți există această ordine: Cu>Ni>Co>Zn>Pb>Cd>Mn>Mg.

Acest reactiv a permis instituirea de metode analitice foarte variate. Cei mai mulți complecși metalici pot fi uscați la o formă anhidră sau hidratată și astfel determinați gravimetric; în cazurile în care compozițiile sînt nedefinite, există posibilitatea ca prin calcinare să se transforme în oxizi metalici.

Un număr foarte mare de elemente (bivalente, trivalente și chiar tetravalente) sînt precipitate cu 8-hidroxichinolina. Cea mai mare parte dintre ele sînt acelea care precipită și cu hidroxidul de amoniu. În ciuda selectivității scăzute a acestui reactiv, totuși se pot realiza separări și determinări printr-un control de *p*H, prin folosirea agenților de mascare, sau prin extracție.

Din studiul termogravimetric al oxinaților precipitați a reieșit că, compușii corespunzători ionilor Mg, Cu, Zn, Cd, Mn, Ni, Co, Fe, Al, Tl, V, Mo, W, și Th au o compoziție definită și, prin urmare, se pot determina gravimetric sub această formă; cei proveniți de la Ti și Zr au compoziții mixte și variabile. Mulți dintre oxinații metalelor cristalizează cu una sau cu două molecule de apă, sau cu o moleculă de oxină pentru o moleculă de oxinat.

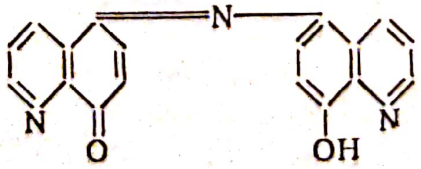
Derivați de la 8-hidroxichinolină. Au fost studiați o serie de derivați ai oxinei în scopul măririi sensibilității și selectivității acestui reactiv, dar nu s-a dat o explicare teoretică favorabilă variațiilor proprietăților analitice prin modificarea structurii. Se remarcă, de exemplu, că 2-metilderivatul (2-metil-8-hidroxichinolina) nu mai formează compus cu ionul aluminiu; a fost atribuită această comportare influenței factorilor sterici. Pentru alți derivați de la oxină s-a găsit că atît solubilitatea reactivului cît și a complexului format cu un ion metalic crește mult; așa de exemplu, se întîmplă cu compușii 2-4-dimetil-8-hidroxichinolina și 1-fenil-8-hidroxichinolina.

Reactivul 5-nitrozo-8-hodroxichinolina formează compuși insolubili cu cei mai mulți dintre cationii bivalenți (cu descreșterea sensibilității), dar nu dă precipitate cu aluminiul, galiul, indiul și cu magneziul; în acest caz, creșterea selectivității nu poate fi atribuită unei împiedicări sterice, ci mai degrabă acțiunii grupei nitrozo care se află în poziția para față de grupa oxidril. În felul acesta, crește aciditatea grupei hidroxilice avînd ca rezultat formarea de complecși metalici mai puțin stabili.

De asemenea, prezintă interes analitic diverși derivați halogenați ai oxinei; astfel 5,7-dicloro-8-hidroxichinolina este precipitant pentru cupru, fier și titan în soluție acidă.

Derivatul 5,7-dibromo-8-hidroxichinolina este utilizat pentru determinarea galiului; la fel acidul 7-iodo-5-sulfonic-8-hidroxichinolina a găsit aplicare ca precipitant (numit Feron sau Loretin) pentru ionul de calciu, ionul de toriu ș.a.

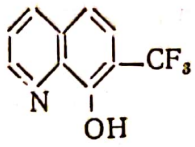
Un alt derivat interesant datorită grupei cromofore pe care o posedă este indo-oxina (V):



(V)

Acest reactiv este utilizat la determinarea gravimetrică a unor elemente ca argintul și cuprul.

În ultimii ani a crescut mult interesul pentru derivații oxinei substituiți în pozițiile 2 sau 7, cu grupe cu volum mare, deoarece exercită o împiedicare a reactivității normale a configurației de oxină. Astfel, 7-trifluorometil-8-hidroxichinolina (VI) nu formează precipitate cu un număr de ioni în condițiile în care aceștia reacționează cu oxina.



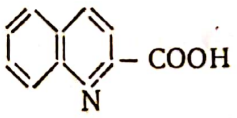
(VI)

Lipsa de activitate a fost atribuită mărimii grupării—CF_3, vecină grupării hidroxi.

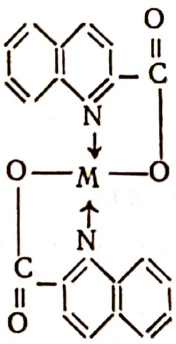
Compusul 2-carboxi-chinolina (*acidul chinaldic*) este utilizat și el în precipitările gravimetrice. Reacționează cu ionii bivalenți de Cu, Pb, Cd, Zn, Mn, Ni, Co, Hg, Pd, Pt, Fe și cu ionul monovalent de Ag, formînd complecși cristalizați, insolubili în apă.

În absența ionilor de fier și zinc, acidul chinaldinic, în soluție de acid sulfuric devine un reactiv specific pentru ionii de cupru bivalenți.

Acidul chinaldinic (I) este o substanță solidă solubilă în apă. Cu ionii metalici formează compuși cu structura (II).



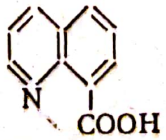
(I)



(II)

Chinaldinații de cupru, cadmiu și zinc sînt precipitate cristaline, ușor filtrabile, care după uscare pot fi cîntărite.

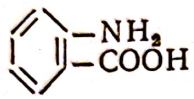
La fel reacționează și acidul chinolin-8-carboxilic (III):



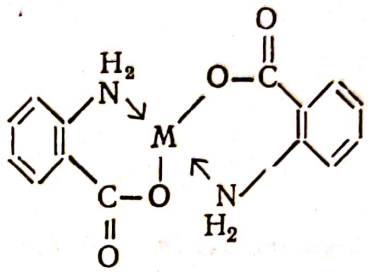
(III)

Aminoacizii

Aminoacizii alifatici nu au o importanţă specială ca reactivi de precipitare, cu toate că este bine cunoscut faptul că α-şi β-aminoacizii formează complecşi interni cu multe elemente de tranziţie. Aminoacizii aromatici însă sînt cunoscuţi ca reactivi gravimetrici; dintre aceştia se distinge acidul antranilic (I), care precipită cu un număr mare de ioni metalici, în special cu ionii bivalenţi de cupru, zinc, cobalt, nichel şi cu ionul monovalent de argint, sub forma unor amine complexe (II);



(I)

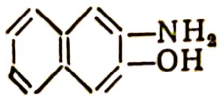


(II)

Reactivul, în forma sării sale de sodiu este solubil în apă, iar precipitatele cu ionii metalici sînt pure şi uşor de filtrat şi spălat.

Derivatul 5-bromo-antranilic acţionează în acelaşi mod.

Acidul 2-amino-3-naftolic (III) se utilizează ca precipitant la determinarea gravimetrică a cobaltului şi nichelului:

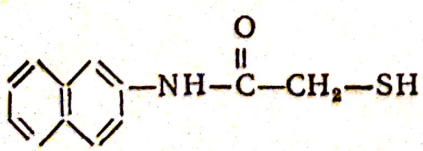


(III)

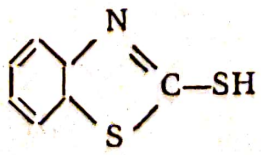
Reactivi ce conţin sulf

În determinările gravimetrice se întrebuinţează un număr apreciabil de reactivi organici ce conţin sulf, în cele mai multe cazuri sub forma grupării—SH. Majoritatea precipitatelor obţinute cu aceşti reactivi nu sînt substanţe pure încît să se poată cîntări în forma complexului respectiv şi de aceea se face calcinarea lor.

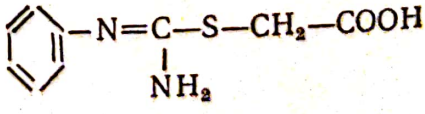
Dintre compuşii cu sulf ce au fost studiaţi ca precipitanţi se pot cita: tionalida (I), mercaptobenztiazolul (II), acidul feniltiohidantoic (III), acidul tiobarbituric (IV), tiofenolul şi alţii:



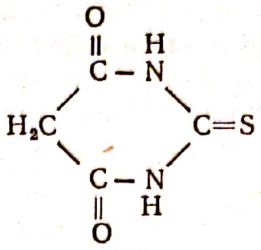
(I)



(II)

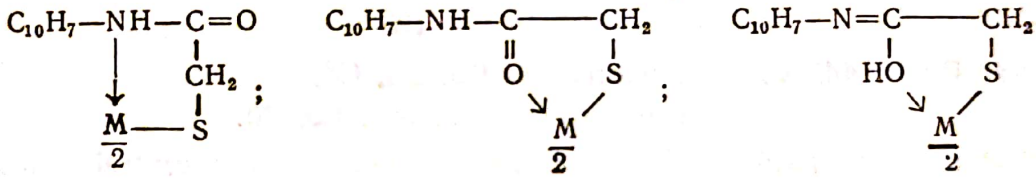


(III)



(IV)

Tionalida (β-aminonaftalida acidului tioglicolic) este un compus cristalin, insolubil în apă, solubil în acid acetic și în solvenți organici ca alcoolul și acetona. Acest reactiv, dizolvat în acid acetic, formează compuși stabili, puțin solubili, cu multe metale din grupele hidrogenului sulfurat și sulfurii de amoniu. Ionii metalici cu care tionalida formează precipitate sînt cei ai elementelor Ag, Au, Cu, Pt, Ru, Hg, Zn, Sb, Cd, Pb, Ni, Co, Mn, Rh ș.a. Complecșii metalici pot avea una din cele trei structuri prezentate mai jos, după cum legătura coordinativă provine de la grupe=NH, grupa=C=O sau grupa-OH formată prin enolizare:

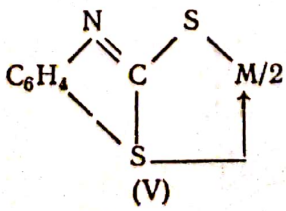


Solubilitatea unor complecși cu tioanalida în cloroform și insolubilitatea altora, pune în evidență faptul că în unii dintre compuși predomină una dintre structuri și în alții altă structură. Formarea de sare se crede că se datorește mai degrabă grupei-SH decît grupei=NH. Astfel, derivatul N-metil al tionalidei conduce de asemenea la complecși metalici.

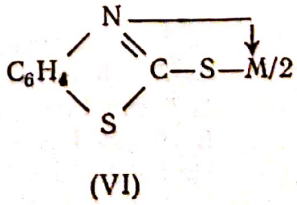
În precipitările cu tionalidă, ca și în cazul precipitării sulfurilor se poate obține o oarecare selectivitate prin variația aciditații, sau cu ajutorul agenților de mascare.

Tionalida este un precipitant organic cantitativ pentru ruteniu, precipitarea făcîndu-se din soluție de acid clorhidric 0,2—0,5 n, iar precipitatul este calcinat la metal.

Mercaptobenztiazolul (II) este folosit pentru determinarea cuprului, zincului, aurului, cadmiului, aluminiului, beriliului, taliului, plumbului, toriului, bismutului precum și pentru separarea unora dintre aceste elemente, de exemplu, a cadmiului de cupru. Se dau două structuri pentru complecșii formați (V) și (VI). Precipitarea se face din soluții slab acide, neutre sau amoniacale.



(V)



(VI)

F. Feigl susține că s-ar forma mai degrabă o sare de tip sulfură ; de exemplu, în cazul cuprului s-ar obține sarea cuproasă, $Cu_2(C_7H_4NS_2)_2$.

Complecșii obținuți, după separarea lor, se pot usca la 110—120 °C și se cîntăresc ca atare, sau se calcinează la oxidul metalic respectiv ; aurul se cîntărește ca metal.

7.2.2.2. Amine complexe

În analiza cantitativă se întrebuințează ca reactivi și unele combinații organice, care cu diferiți ioni anorganici dau amine complexe, acestea la rîndul lor conduc la formarea de precipitate cu produse de solubilitate suficient de mici pentru a putea fi folosite în determinările gravimetrice. Așa este piridina (I), care cu diferiți ioni metalici, în prezență de ioni SCN^- precipită amine complexe greu solubile, de forma (II) :

(I)

$$[MPy_x\ (SCN)_2]$$

(II)

în care Py=piridina ; $x=2$ pentru M=Cu, Zn, Cd,
$x=4$ pentru M=Cd, Mn, Co, Ni.

În aceste combinații, piridina se leagă de atomul metalic central prin legătură coordinativă ca și amoniacul, rezultînd precipitatele colorate caracteristic și cristaline, ușor filtrabile. Prin calcinare, se pot transforma în oxizi metalici care se cîntăresc. Dacă se face o spălare cu alcool, eter și uscare în vid se pot cîntări și sub formă de complecși.

Formarea complecșilor greu solubili ca: $[NiPy_4(SCN)_2]$ sau $[NiPy_4(SeCN)_2]$ permit dozarea ionului SCN^-, respectiv $SeCN^-$ în prezență de Cl^-, Br^-, I^-.

Utilizîndu-se etilendiamina (en) ca reactiv generator de complecși se poate determina ionul $S_2O_3^{2-}$ sub formă de $[Nien_3(S_2O_3)]$ în prezența ionilor SO_3^{2-}, SO_4^{2-}, $S_4O_6^{2-}$ și SCN^-.

Pe baza acelorași principii și plecînd de la aminele complexe solubile în apă $[Cuen_2](NO_3)_2 \cdot H_2O$, $[Cupn_2]SO_4$, $[Coen_3]Cl_3$, $[Cren_3]Cl_3$ (pn=propilen), care sînt folosite ca reactivi de precipitare, se pot determina macro- și microgravimetric diferiți ioni metalici. Cationul ce se determină este cuprins într-un anion complex, format în soluție dinainte, mărind în felul acesta mult masa moleculară a complexului precipitat.

Astfel se pot determina :

Cd^{2+} sub formă de $[Cuen_3] \cdot [CdJ_4]$
Hg^{2+} sub formă de $[Cuen_3] \cdot [HgJ_4]$
Ag^+ sub formă de $[Cupn_3] \cdot [AgJ_3]_3$
Bi^{3+} sub formă de $[Coen_3] \cdot [BiJ_4]\ J$
Sb^{5+} sub formă de $[Cren_3] \cdot [SbS_4]$

7.2.2.3. Complecși de tip sare

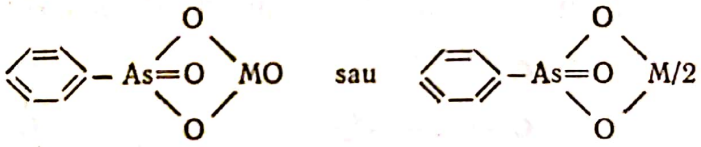
O altă clasă de complecși ce utilizează, ca reactivi de precipitare, substanțe organice, este aceea a complecșilor de tip sare. A fost și este încă dificil de a se obține o concordanță în explicarea mecanismelor de formare a acestor complecși. Există o diversitate de reactivi ce aparțin acestei clase.

Acidul oxalic și oxalatul de amoniu sînt frecvent întrebuințați pentru determinarea gravimetrică a ionilor de calciu, stronțiu, bariu, precum și a unor ioni proveniți de la elemente din grupa pămînturilor rare.

Precipitatele obținute sînt cîntărite ca atare, după uscare sau sînt transformate fie în carbonați, fie în oxizi, prin calcinare. În unele cazuri se face transformarea în sulfați sau în floruri, ca de exemplu oxalatul de calciu poate trece, prin evaporări repetate cu acid sulfuric sau acid fluorhidric, în compușii respectivi.

Acizii arsonici de formă generală, $R \cdot AsO(OH)_2$(—R fiind un radical organic) precipită ionul de zirconiu din soluții acide ca și acidul arsenic.

Compusul acidului fenilarsonic cu un ion metalic tetravalent prezintă următoarele forme:



Acizii alchilarsonici ca metilarsonic și propilarsonic precum și acidul fenilarsonic și derivații lui sînt precipitanți pentru zirconiu și alte elemente cu caracter acid.

Introducerea de grupări *azo* în molecula reactivului conduce la formarea de săruri colorate.

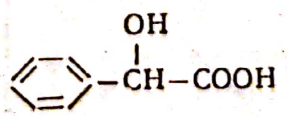
Acidul propilarsonic este utilizat pentru determinarea zirconiului în prezență de titan, toriu, molibden și wolfram.

Acidul fenilarsonic a fost introdus ca precipitant pentru zirconiu, dar mai precipită și toriul, staniul, titanul, bismutul, niobiul și tantalul.

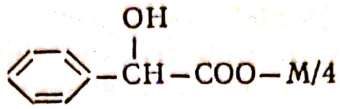
Acidul *p*-hidroxifenilarsonic este un bun precipitant pentru titan și zirconiu. Titanul poate fi separat de fier prin precipitare din soluție acidă; iar zirconiul poate fi precipitat și separat de titan în prezența apei oxigenate.

Acidul *p*-(*p*-dimetilaminofenilazo) benzenarsonic a fost utilizat ca reactiv de precipitare pentru zirconiu, obținîndu-se astfel o separare de titan prin precipitare din soluție de acid clorhidric, în proporție 1 : 5.

Acidul mandelic are formula:

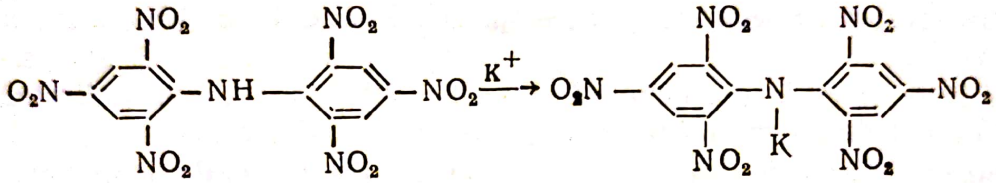


şi este folosit la determinarea gravimetrică a zirconiului şi hafniului din soluţie clorhidrică formînd un compus de tipul:

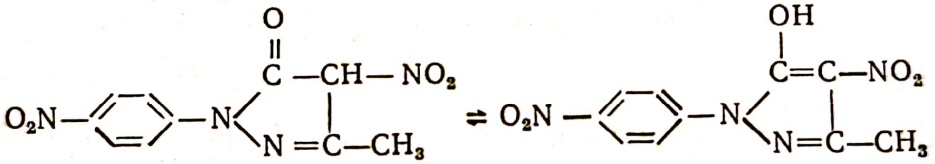


Fierul, aluminiul, cromul, titanul şi vanadiul nu împiedică reacţia; molibdenul şi wolframul se reţin în soluţie cu acid citric.

Dipicrilamina (hexa-nitro-difenilamina) este o substanţă galbenă, solubilă într-o soluţie de carbonat de sodiu. Formează cu ionul K^+ un precipitat cristalin:



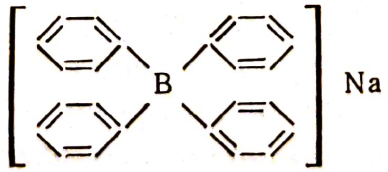
Acidul picrolonic 1-(*p*-nitrofenil)-3-metil-4-nitro-5-pirazolonă) prezintă un tautomerism, existînd un echilibru între formulele (I) şi (II):



Acidul picrolonic este o substanţă cristalină galbenă, puţin solubilă în apă şi în eter, mai solubilă în alcool. Precipită cantitativ ionii Ca^{2+}, Pb^{2+} şi Th^{4+} din soluţii neutre, formînd compuşi cristalini de forma:

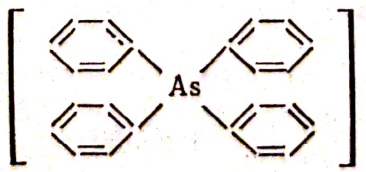
$$M\,(II)\,(C_{10}H_7O_5N_4)_2 \cdot 7H_2O \text{ sau } M\,(IV)\,(C_{10}H_7O_5N_4)_4 \cdot H_2O.$$

Tetrafenil-boratul de sodiu (Kalignost) are formula:



(şi este precipitant pentru ionii monovalenţi K^+, Rb^+ şi Cs^+

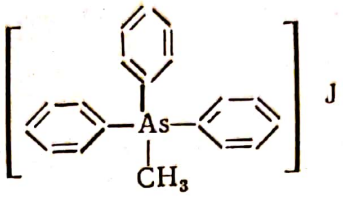
Clorura de tetrafenil arsoniu:



formează cu ionii metalelor staniu, mercur, aur, platină, zinc, cadmiu, taliu compuși greu solubili de forma:

$$[(C_6H_5)_4As]_2 \cdot [M\ (II)\ Cl_4]$$

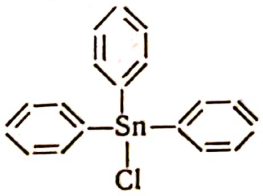
Iodura de trifenilmetilarsoniu:



este precipitant pentru cadmiu, formînd:

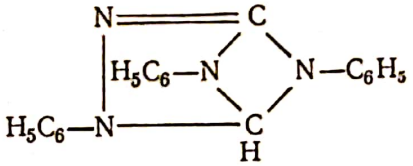
$$[(C_6H_5)_3CH_3As] \cdot [CdJ_3].$$

Clorura de trifenilstaniu:



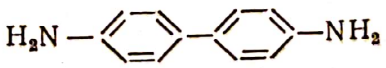
este reactiv pentru ionul fluorhidric care înlocuiește ionul clorhidric, dînd un precipitat.

Nitronul (1,4-difenil-3,5-endanilo-4,5-dihidro-1,2,4-triazol) are formula:

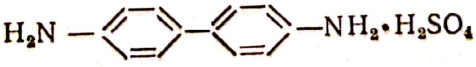


Precipită cantitativ cu acest reactiv ionii: NO_3^-, ClO_4^-, ReO_4^-, BF_4^-. Precipitatele ajung la formă constantă prin uscare la 110°C.

Benzidina (4,4'-diamino-difenil):



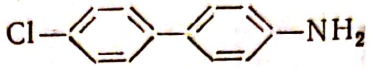
este reactiv de precipitare cantitativă pentru acizii sulfuric și wolframic cu care formează compuși de forma:



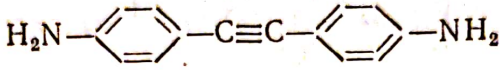
Benzidina se prezintă ca niște cristale lucioase, incolore sau slab gălbui care se închid la culoare în prezența luminii și la aer. Se dizolvă parțial în apă,

eter și alcool. Este de asemenea solubilă în soluții diluate de acid acetic și acid clorhidric.

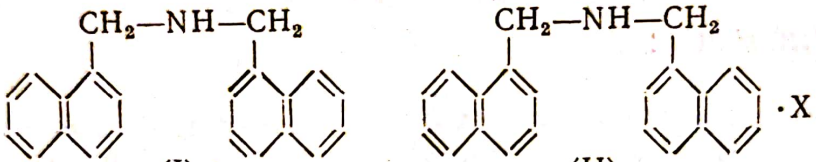
Au fost examinați pentru determinarea gravimetrică a acestor anioni și alți reactivi cu structură asemănătoare cu a benzidinei. Dintre compușii cercetați se recomandă în special 4-cloro-4'-aminodifenil:



și 4,4'-diaminotolanul:



α-Dinafto-dimetilamina (I) precipită la cald anionii NO_3^-, ClO_3^- și ClO_4^-. Precipitatul se usucă la 110 °C și se cîntărește sub forma (II):



în care: X este un anion.

7.2.2.4. Complecși de adsorbție (lacuri)

Natura unui lac nu este exact cunoscută. Se crede că este alcătuită dintr-un compus de compoziție nedefinită, format între reactivul organic și oxidul hidratat al metalului. În acest caz, combinarea pare să aibă loc pe suprafața particulelor coloidale ale oxidului conducînd, în cele mai multe cazuri, la producerea unei culori caracteristice. Lacurile colorate sînt folosite mult în determinările colorimetrice, existînd totuși cîteva exemple utilizate și în analiza gravimetrică. Astfel, cinconina este întrebuințată la precipitarea oxidului de wolfram, iar taninul pentru precipitarea unui număr mare de hidroxizi metalici.

Taninul are formula brută, $C_{14}H_{10}O_9 \cdot xH_2O$ și se prezintă sub forma unei pulberi brune, care este solubilă în apă și alcool. Este un precipitant des folosit, deși activitatea sa nu poate fi atribuită unei anumite grupe reactive. Se utilizează în special împreună cu alți reactivi la precipitarea niobiului, tantalului și wolframului. Taninul este un coloid negativ și, prin urmare, poate flocula coloizii metalici pozitivi; această comportare s-ar putea să favorizeze, prin ușurința formării legăturilor de hidrogen intramoleculare, formarea de legături covalente coordinative cu ionul metalic.

7.2.2.5. Reactivi organici utilizați pentru reduceri

Sînt puțini ioni metalici care pot fi determinați prin reducere la formă elementară. Și în acest caz, reactivii organici au fost folosiți cu succes; astfel, se întrebuințează în acest scop, hidrochinona și clorhidratul de hidroxilamină

pentru depunerea aurului; acidul oxalic servește de asemenea la reducerea ionilor aurici; sărurile de hidrazină (hidrat sau clorhidrat) sînt utilizate la precipitarea telurului din teluriți și telurați și a seleniului din seleniți.

7.2.3. Folosirea reactivilor organici pentru precipitări interne din mediu omogen

Tehnica precipitării în mediu omogen și scopul folosirii ei au fost tratate la capitolul rezervat precipitării. Aici se vor adăuga numai cîțiva reactivi organici care n-au fost discutați și care au o utilizare mare în precipitări, prin hidroliza lor.

Tioureea în prezență de uree și clorură de amoniu, precipită prin încălzire sulfura cuprică la $pH \cong 4$.

La cald, tioureea hidrolizează după reacția:

$$SC(NH_2)_2 + 2H_2O \rightleftharpoons H_2S + CO_2 + 2NH_3$$

rezultînd hidrogen sulfurat.

Tot așa, prin hidroliza tioacetamidei, rezultă hidrogen sulfurat, în mod treptat, în timpul precipitării, conform reacției:

$$CH_3CSNH_2 + 2H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + H_2S + NH_3$$

Prin utilizarea trioacetamidei ca reactiv precipitant al ionilor metalici (stibiu, bismut, molibden, cupru, arsen, cadmiu, plumb, staniu, mercur, zinc, fier, cobalt, nichel, mangan) se obțin o serie de avantaje față de precipitarea cu hidrogen sulfurat: simplificarea aparaturii, precipitatul se filtrează și se spală ușor, rapiditatea mare a analizei ș.a.

Unele sulfuri metalice (sulfura de cupru, sulfura de mercur, sulfura de cadmiu, sulfura de arsen, sulfura de staniu, sulfura de stibiu, sulfura de zinc) se pot precipita în mediu intern, la un pH constant, utilizînd ca reactiv de precipitare tiocarbamatul de amoniu care în mediu acid se descompune după cum urmează:

$$H_4N(H_2NCOS) + H^+ \rightarrow H(H_2NCOS) + NH_4^+$$

$$H(H_2NCOS) + H^+ \rightarrow COS + NH_4^+$$

$$COS + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2S$$

Ultimul echilibru este deranjat în prezența ionilor metalici, deplasîndu-se spre dreapta cu formare de sulfură metalică:

$$H_2S + M^{2+} \rightarrow MS + 2H^+$$

Ionii de hidrogen deveniți liberi reacționează mai departe cu o nouă cantitate de tiocarbamat.

Precipitarea cu tiocarbamat durează numai cîteva minute, precipitatul se depune repede și se poate filtra imediat. Pentru același scop, în anumite condiții se

întrebuințează ditiocarbamatul de amoniu, $H_2N \cdot CS \cdot SNH_4$, care precipită cantitativ numai plumbul și taliul în prezență de cianură alcalină.

Hidroxizii cu caracter amfoter pot fi precipitați utilizînd hidroliza unor baze organice ca piridina, ureea, urotropina, fenilhidrazina, anilina, hidroxilamina ș.a. Precipitatele obținute sînt mai compacte, avînd deci o suprafață de contaminare mai mică și necesită o temperatură de calcinare mai scăzută.

7.2.4. Concluzii practice

Așa cum s-a menționat mai sus, mulți dintre compușii formați de către reactivii organici cu ionii anorganici sînt complecși interni, care au moleculele neîncărcate electric și au o solubilitate mică în apă. Solubilitatea mică a compușilor obținuți, conduce la o precipitare practic completă. Mulți dintre acești complecși au o stabilitate termică mare, așa că, de multe ori ei pot fi aduși prin uscare la o formă de cîntărire cu masă constantă.

Factorul gravimetric mic, conduce la micșorarea unor erori de manipulare și cîntărire, datorită proporției mici în care se găsește constituentul de analizat.

Deoarece nu întotdeauna se obține o formă de cîntărire definită, intervin și unele dificultăți la folosirea acestor reactivi în reacțiile de precipitare cantitativă, ca necesitatea transformării produsului prin calcinare într-un oxid metalic. Dezavantajele mari care pot să apară atunci cînd se utilizează reactivii organici în gravimetrie, pot proveni din nerespectarea strictă a unor cerințe de lucru cum sînt:

Puritatea reactivilor. Reactivii organici, așa cum se găsesc în comerț, posedă de obicei un grad de puritate redus și nu pot fi folosiți în această stare ca reactivi analitici. Majoritatea impurităților sînt introduse la sinteza lor, iar modalitățile de îndepărtare a impurităților sînt mai dificile și mai costisitoare decît în cazul reactivilor anorganici; în plus se mai adaugă și faptul că unii compuși organici sînt ușor oxidați sau descompuși prin stocare.

Existența izomerilor și prezența lor într-un reactiv organic poate fi o sursă de dificultăți la folosirea lui, deoarece numai unii dintre izomeri reacționează cu ionii metalici pentru a forma precipitatele dorite.

De exemplu, forma α a benzoinoximei formează precipitate cu un număr de ioni metalici în anumite condiții, pe cînd forma β, nu dă complecși metalici; forma *anti* a dimetilglioximei este un reactiv selectiv important pentru nichel și paladiu, pe cînd izomerul *amfi*, formează precipitate cu un număr mare de ioni metalici; forma *syn* este incapabilă să reacționeze cu sărurile metalice.

În cazul în care nu se cunoaște dinainte substanțele contaminatoare dintr-un reactiv și felul lor de comportare față de constituentul de analizat, este bine să se asigure puritatea necesară a reactivului; de aceea, înainte de a folosi un reactiv organic în analiză, se recomandă purificarea lui.

Scanned with OKEN Scanner

Soluția de reactiv. În analiza anorganică sînt de preferat soluțiile apoase, deoarece simplifică atît prepararea lor cît și mersul ulterior al analizei, fiind în același timp și puțin costisitoare.

Unii dintre reactivii organici sînt solubili în apă, ca de exemplu, cupferonul sau antranilatul de sodiu, însă alți reactivi organici trebuie dizolvați în solvenți organici. Folosind aceste soluții din urmă, complicațiile pot fi mari ; de exemplu, soluția alcoolică de dimetilglioximă adăugată la soluție apoasă ce conține ionul de analizat, poate să precipite o cantitate de reactiv, din cauza insolubilității sale în apă și, ca urmare, nichel-dimetilglioximatul se impurifică cu reactivul. Pentru evitarea acestui inconvenient, în cazul de față se folosește sarea de sodiu a dimetilglioximei. Un alt neajuns ce apare în acest caz este acela că, dimetilglioximatul de nichel are o oarecare solubilitate într-un amestec alcool-apă (de 50%) și deci adăugarea unui exces mare de precipitant va face ca o parte din ionii de nichel să rămînă în soluție.

Soluțiile de reactivi organici folosite pentru analiză, de cele mai multe ori nu sînt stabile ; poate apare oxidarea sau hidroliza substanțelor, reacții care sînt mult mai accelerate de acțiunea luminii. Precauțiile ce se iau în acest sens, sînt acelea de a nu folosi decît soluții proaspăt preparate.

Contaminarea precipitatului. Foarte mulți autori sînt de părere că în cazul precipitatelor, ce sînt compuși complecși interni, gradul de impurificare este mai mic decît dacă compusul este o sare anorganică de tip ionic. Aceasta se explică prin faptul că între precipitat (agregate moleculare și nu ionice) și ionii existenți în soluție nu se pot stabili legături. Totuși, după alți autori, contaminarea acestor precipitate este posibilă datorită volumului mare al compușilor și deci, a suprafeței mari de adsorbție ; de aceea, trebuie acordată o atenție deosebită fenomenului de coprecipitare, în sensul că soluția în care se face precipitarea, precum și lichidele de spălare să nu conțină substanțe ce pot fi coprecipitate, fără existența posibilității de îndepărtare.

Scanned with OKEN Scanner

8
METODE DE SEPARARE

8.1. Generalități

Așa după cum s-a arătat în introducere, efectuarea unei analize parcurge patru etape importante. Prima, constă în luarea unei probe corespunzătoare din materialul supus analizei; în cazul materialelor neomogene, luarea probei poate deveni o operație dificilă.

În a doua etapă, constituentul ce se analizează este trecut într-o formă ce poate fi măsurată, eliminîndu-se în același timp posibilitatea interferențelor.

A treia etapă este măsurarea propriu-zisă.

În etapa a patra, are loc interpretarea măsurătorilor, cu ajutorul calculelor care trebuie să transforme aceste măsurători într-o informație utilă.

Deși perfecționarea mijloacelor de măsurare reprezintă un aport important în ceea ce privește obținerea de rezultate cît mai apropiate de valorile reale, totuși nu se poate spune că această treaptă realizează totul. Măsurarea cu aparatele cele mai perfecționate poate uneori să conducă la rezultate eronate, dacă constituentul ce se analizează se găsește în prezența altor substanțe ce pot afecta valoarea măsurată. Adevăratele probleme analitice apar atunci cînd se trece la analiza amestecurilor de substanțe. În asemenea cazuri se naște întrebarea, dacă măsurătorile obținute se referă numai la constituentul analizat sau dacă la valoarea măsurată nu au contribuit și alte substanțe.

În cazul existenței unor interferențe, treapta de analiză ce se ocupă de eliminarea lor devine crucială și de aceea în aceste cazuri, cea mai importantă etapă în analiză este a doua, în care se va face și îndepărtarea interferențelor.

Pentru analiza de substanțe complexe (cu mai mulți constituenți), ideal ar fi, să se poată efectua analize directe, adică determinări în prezență. Cu toate cercetările intense din ultima vreme, atît pe linie teoretică, cît și pe linie practică, de a stabili gradul de selectivitate al reactivilor în funcție de structura lor chimică, totuși problema nu a fost rezolvată. Nu s-a ajuns să se poată ști în ce condiții și care reactivi pot să reacționeze cantitativ numai cu un singur ion dintr-un amestec, fără ca ceilalți să influențeze rezultatul. Practic, se cere deci, ca amestecul ce conține constituenții de analizat să fie supus unui pretratament care să permită analiza diverșilor constituenți.

În general, există două posibilități prin care se poate realiza analiza unor asemenea amestecuri.

Prima posibilitate se referă la trecerea constituenților care pot să interfere, într-o formă care să nu mai denatureze rezultatul, cu toate că este prezentă în sistemul în care se face măsurarea. În acest scop, se folosesc *mascarea*, *schimbarea stării de oxidare* ș.a.

A doua posibilitate include *separarea* constituenților ce se analizează, de substanțele care interferă. Teoria și practica proceselor analitice de separare constituie o problemă importantă, nu totdeauna ușor de rezolvat. În ciuda descoperirii de noi reactivi chimici selectivi și a tehnicilor fizice de măsurare, separările continuă să ocupe o parte importantă din analiza chimică.

Întrucît metodele de separare preced, aproape întotdeauna, o analiză chimică cantitativă, în cele ce urmează vor fi tratate unele dintre metodele de separare (cele mai importante și des utilizate).

Trebuie menționat faptul că aceste metode de separare, avînd un caracter general, pot fi folosite atît în cazul analizei gravimetrice, al cărui obiect este cursul de față, cît și în cazul altor metode de analiză.

8.1.1. Operații cu schimbare de fază.

Toate procesele de separare sînt călăuzite de un principiu comun și anume, posibilitatea de trecere a substanțelor dintr-o fază în alta.

Prin *fază* se înțelege o parte omogenă dintr-un sistem, separată de celelalte părți ale sistemului prin suprafețe distincte, în dreptul cărora are loc o variație bruscă a proprietăților fizice. De exemplu, gheața, apa lichidă și vaporii de apă constituie un sistem cu trei faze.

Pentru a separa o substanță de alta se cere ca procesul prin care se schimbă faza să fie selectiv. Atunci cînd două substanțe se distribuie între două faze exact în aceiași proporție, este clar că, prin introducerea fazei a doua nu se poate realiza nimic. După ce substanțele au fost distribuite între două faze, urmează, în general, o separare mecanică cum este *filtrarea*, *centrifugarea*, *separarea cu pîlnia de separare* ș.a. În felul acesta, procesul se termină cu obținerea de porțiuni distincte în care proporția în constituentul dorit și a substanței ce interferă sînt diferite de cele existente în proba inițială.

De multe ori se impune o distincție între formarea fazei și procesele competitive ale fazei. La formarea fazei, substanța care se separă, dă naștere la o nouă fază; așa este cazul în precipitare și distilare. Competiția fazei se referă la distribuția substanțelor între două faze deja existente; extracția cu solvenți, în care o substanță dizolvată este distribuită între două lichide nemiscibile, poate intra în această categorie.

În foarte puține cazuri se realizează o separare cantitativă prin trecerea substanțelor dintr-o fază în alta, deoarece de puține ori există situația ca constituentul căutat să treacă practic total într-o fază, iar substanța ce interferă într-o altă fază. Totuși, prin separări succesive se poate ajunge la gradul de puritate urmărit.

Considerînd două faze ce pot fi aduse de mai multe ori împreună, se disting patru posibilități de executare.

Prima posibilitate se poate realiza printr-un simplu contact al substanțelor cu solvenții adecvați.

Scanned with OKEN Scanner

A doua posibilitate este aceea prin care o fază poate fi adusă de mai multe ori în contact cu porţiuni proaspete din a doua fază ; acest procedeu este aplicat atunci cînd una dintre substanţe se separă cantitativ într-una dintre faze, ca de exemplu, extracţia repetată a unui constituent din faza apoasă prin adăugarea succesivă de porţiuni noi de solvent organic, precum şi tehnica reprecipitării în analiza gravimetrică.

A treia posibilitate constă în faptul că una dintre faze este mobilă, mişcîndu-se în contact cu a doua fază care rămîne staţionară. Această mişcare poate fi continuă sau în trepte ; exemple sînt suficiente în extracţia cu solvenţi şi separarea cromatografică.

A patra posibilitate presupune distribuţia între două faze prin mişcarea continuă, în direcţii opuse, a ambelor faze ce sînt în contact ; distilarea fracţionată este un exemplu de astfel de proces.

Regula fazelor a lui G i b b s este o relaţie utilă, prin care se pot prevedea şi corela diverse procese legate de distribuţia între faze.

În această relaţie, apar mai mulţi termeni ca : *numărul fazelor, componentele sistemului* şi *gradele de libertate ale sistemului.*

Componentele sistemului sînt substanţele chimice care intră în compoziţia fazelor. Astfel, sistemul gheaţă-apă lichidă-vapori de apă, are o singură componentă, substanţa H_2O ; un asemenea sistem este *unicomponent.* O soluţie de zahăr în apă este un sistem cu o singură fază, bicomponent ; un sistem cu două faze bicomponent este de exemplu, gheaţa în echilibru cu soluţia de zahăr. O pereche de solvenţi nemiscibili (apă şi benzen) în care s-a dizolvat o substanţă oarecare va fi un sistem cu două faze şi trei componente.

Pentru un anumit sistem, se caută să se stabilească numărul de componente. De fapt, numărul de componente reprezintă cel mai mic număr de constituenţi ce variază independent în sistemul respectiv. Nu întotdeauna numărul componentelor este acelaşi cu numărul substanţelor chimice prezente în sistem. De exemplu, la încălzirea clorurii de amoniu, într-un recipient fără aer, la o anumită temperatură, sistemul este format din NH_4Cl în echilibru cu faza vapori, obţinută în întregime din descompunerea fazei solide, după reacţia :

$$NH_4Cl_{(solid)} \rightleftharpoons NH_{3(gaz)} + HCl_{(gaz)}$$

Sistemul conţine trei specii chimice, dar toate sînt obţinute prin descompunerea clorurii de amoniu şi de aceea este un sistem unicomponent. Dacă printr-un mijloc oarecare se introduce, să zicem, HCl din afară, atunci sistemul este bicomponent deoarece faza gazoasă nu mai provine în întregime din clorură de amoniu.

Gradele de libertate ale sistemului reprezintă numărul de factori care definesc exact condiţia de echilibru a sistemului, sau altfel spus, prin grade de libertate se înţelege numărul de proprietăţi ce pot fi variate fără să cauzeze dispariţia unei faze sau apariţia alteia. Astfel de factori sînt : *temperatura, presiunea, concentraţia* ş.a. Sistemele fără nici un grad de libertate sînt invariante, cele cu un singur grad de libertate sînt sisteme *univariante,* iar cele cu două grade de libertate sînt sisteme *bivariante.*

Scanned with OKEN Scanner

Regula fazelor poate fi scrisă în modul următor:

$$P=C-F+2$$

în care:

P este numărul gradelor de libertate;
C — numărul componentelor;
F — numărul fazelor.

Această regulă se aplică numai sistemelor de echilibru și este utilă în special la stabilirea condițiilor de echilibru în cazul sistemelor cu mai multe componente.

Se ia de exemplu, sistemul simplu apă lichidă în echilibru cu apă vapori. În acest sistem există un singur component și două faze, iar numărul gradelor de libertate va fi:

$$P=1-2+2=1$$

Sistemul are un singur grad de libertate. Dacă se alege o anumită temperatură ca grad de libertate, toți ceilalți factori (presiunea, indicele de refracție) nu pot să varieze independent, ci ei trebuie să ia valori compatibile cu temperatura aleasă; altfel se deranjează echilibrul. La mărirea presiunii, peste valorile corespunzătoare temperaturii alese, vaporii se vor condensa, iar dacă presiunea se micșorează va dispare faza lichidă. Legătura existentă între temperatură și presiune este reprezentată prin curbele presiune-temperatură din diagrama de echilibru, gheață-apă lichidă-vapori din figura 65.

Curbele reprezintă un echilibru între două faze. Alegînd temperatura, ca variabilă independentă se fixează astfel presiunea și invers. Punctul în care se întîlnesc cele trei curbe este denumit *punct triplu*, care în cazul de față este punctul unde se află în echilibru cele trei faze (gheață, apă lichidă și vapori), deoarece pentru $C=1$ și $F=3$ rezultă $P=0$. În acest punct nu există nici un grad de libertate.

Luînd în considerare, situația unei extracții cu solvenți, prin care o substanță solidă este distribuită între două faze (lichide nemiscibile ca de exemplu apă și benzen), în acest caz $C=3$ și $F=2$, de unde:

$$P=3-2+2=3.$$

Dacă se fixează o anumită temperatură (de exemplu temperatura camerei) la care se face extracția și dacă se consideră un sistem deschis, încît presiunea să fie egală cu o atmosferă, mai poate fi permis un singur grad de libertate care ar putea să fie concentrația substanței dizolvate în cele două faze lichide. Concentrația substanței dizolvate în fiecare dintre cele două faze depinde de natura ei. Rezultă deci, că în anumite condiții de temperatură și presiunea există o legătură bine definită între concentrațiile substanței dizolvate în cele două faze.

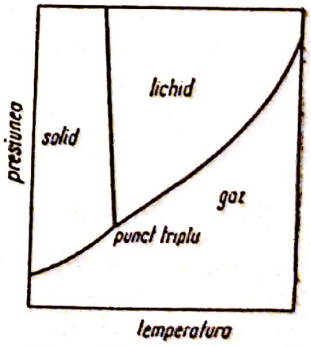


Fig. 65. Diagrama de echilibru apă solidă — apă lichidă — apă vapori

Regula fazelor trebuie privită ca un mijloc calitativ de informare. Cu această regulă nu se pot obține date cantitative privind, de exemplu, presiunea vaporilor, solubilitățile substanțelor sau alte proprietăți și nici nu se poate prevedea pentru un anumit sistem, ce tipuri de echilibru pot să aibă loc. Ea servește numai ca instrument în organizarea programului experimental.

8.1.2. Clasificarea metodelor de separare

Metodele de separare pot fi clasificate în diferite moduri după criteriile de clasificare alese.

O sistematizare a proceselor de separare, întîlnită des în chimie, utilizează ca factor de separare, tipul de forță întrebuințată pentru realizarea separării. Conform cu acest criteriu, apar:

— metode chimice de separare ca: precipitarea ș.a.;

— metode fizice de separare ca: distilarea, condensarea, extracția lichid-lichid, difuzia (difuzia termică, electrodifuzia), electrodepunerea, electromigrarea, cromatografia, metode ce utilizează echilibre de suprafață (adsorbția) ș.a.;

— metode mecanice ca: decantarea, filtrarea, cernerea ș.a.

Din numărul mare de posibilități de separare se vor trata, ca fiind mai importante, separările prin precipitare, prin extracție lichid-lichid, prin difuzie termică, prin electrodepunere, prin electrodifuzie, prin cromatografie, precum și separările ce folosesc schimbătorii de ioni.

8.2. Separarea prin precipitare

Cu toate că separarea prin precipitare este metoda cea mai veche, se mai utilizează totuși și astăzi destul de des. Factorii cu care se poate acționa pentru realizarea unei separări prin precipitare sînt:

— folosirea reactivilor specifici;

— diferența de solubilitate a precipitatelor în funcție de *p*H-ul soluției (fixarea unui anumit *p*H);

— oxidarea sau reducerea prealabilă a elementelor la un grad de oxidare convenabil;

— complexarea și decomplexarea;

— diferența de solubilitate în diferiți dizolvanți.

8.2.1. Separarea cu ajutorul reactivilor specifici.

Atunci cînd se cunoaște natura constituenților existenți în amestecul ce se analizează se poate efectua determinarea unui anumit constituent, în prezența celorlalți, dacă se alege o reacție specifică acestui ion în condițiile de analiză date. Reactivul ales poate să fie o substanță anorganică sau organică. Așa cum s-a mai arătat, reactivii organici, datorită grupărilor funcționale pe care le conțin, sînt mai selectivi decît reactivii anorganici.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru foarte mulți ioni, în anumite condiții, se pot găsi reactivi (mai ales organici) specifici; de exemplu, ionul Ag^+ se poate precipita sub formă de clorură de argint cu ionul Cl^-, dacă în prezență se găsesc și alți constituienți, numai cu condiția ca nici unul dintre ei să nu formeze precipitat. Ionul Pb^{2+} se poate determina ca sulfat de plumb și se poate astfel separa cantitativ de ionii Cu^{2+}, Cd^{2+}, Sn^{2+}, Zn^{2+}. Ionul de nichel se poate separa de aproape toate elementele sub formă de dimetilglioximat de nichel, cu excepția cîtorva (paladiu, fier).

Dacă într-un amestec de analizat există ionii Al^{3+} ·Ni^{2+} și Co^{2+}, se pot separa succesiv cei trei ioni prin folosirea unor reactivi specifici: cu amoniac, sau prin hidroliza ureei se precipită hidroxidul de aluminiu, se separă cantitativ de filtrat și în filtrat se dozează apoi ionul Ni^{2+} prin precipitare cu dimetilglioximă. În ultimul filtrat se poate precipita ionul Co^{2+}, de exemplu, ca fosfat de cobalt și amoniu.

8.2.2. Separarea prin controlul pH-ului

Variația concentrației ionilor de hidrogen influențează asupra precipitatelor, prin creșterea sau descreșterea solubilității acestora; la micșorarea *p*H-ului echilibrul de precipitare este deplasat spre dizolvarea precipitatului în cazul în care ionii de hidrogen pot forma un produs stabil cu unul dintre componenții participanți la reacția de precipitare. Așa se întîmplă atunci cînd compușii precipitați sînt hidroxizi sau săruri ale acizilor slabi. Exemple:

$$Al(OH)_3 \rightleftharpoons Al^{3+} + 3\,OH^-$$

$$3OH^- + 3H^+ = 3H_2O$$

$$CaCO_3 \rightleftharpoons Ca^{2+} + CO_3^{2-}$$

$$CO_3^{2-} + H^+ = HCO_3^-$$

$$HCO_3^- + H^+ = H_2CO_3$$

În primul caz s-a format apă greu disociabilă, iar în al doilea caz s-au format ionul HCO_3^- cu o constantă de disociere mică și acidul carbonic care se descompune în apă și bioxid de carbon. În ambele exemple se vede că prin reacția unuia dintre ionii precipitatului cu ionii H^+ se formează produși stabili care deplasează echilibrele de precipitare spre dreapta.

Solubilitatea precipitatelor formate de către ionii metalici cu reactivi organici este influențată, de asemenea, de *p*H-ul soluției, deoarece majoritatea acestor reactivi sînt acizi sau baze slabe:

$$ML_l \rightleftharpoons M^{l+} + lL^-$$

$$lL^- + lH^+ \rightleftharpoons lHL$$

Variația *p*H-ului va modifica raportul $[L^-]/[HL]$ și astfel va influența gradul de transformare a lui M^{i+} în ML_i.

8.2.2.1. Separarea cationilor sub formă de hidroxizi și săruri bazice

Separarea se bazează pe diferența de solubilitate a hidroxizilor. Din produsul de solubilitate al hidroxidului se poate calcula *p*H-ul de precipitare, punînd condiția unei precipitări cantitative. Astfel, în cazul $Fe(OH)_3$ care are $P_s = 3{,}8 \cdot 10^{-38}$, cantitatea în grame de ioni Fe^{3+} neprecipitați admisă în cazul cîntăririi la o balanță cu sensibilitate de 10^{-4} g/div, trebuie să fie mai mică decît această sensibilitate. Atunci:

$$[Fe^{3+}] = \frac{10^{-4}}{56} \cong 2.10^{-5}/1\,000\ cm_3$$

(dacă se consideră volumul probei analizate de 100 cm³.

$$[Fe^{3+}] \cdot [OH^-]^3 = 3{,}8 \cdot 10^{-38}$$

$$[OH^-] = \sqrt[3]{\frac{3{,}8 \cdot 10^{-38}}{2 \cdot 10^{-5}}} \cong 1{,}2 \cdot 10^{-11}$$

$$p\text{OH} = 11 - \lg 1{,}2 = 10{,}92.$$

$$p\text{H} \geqslant 3{,}08.$$

La fel, se calculează *p*H-ul minim de precipitare al oricărui hidroxid. În tabelul XVIII sînt date domeniile de *p*H pentru precipitarea unor hidroxizi metalici. Hidroxizii cu caracter amfoter se dizolvă în exces de bază și de aceea este necesar să se cunoască și limita superioară de *p*H pînă la care se menține hidroxidul.

Tabelul XVIII

Domeniul de *p*H la care precipită unii hidroxizi metalici

Hidroxidul	Domeniul de *p*H	Hidroxidul	Domeniul de *p*H
$Mg(OH)_2$	10,5—11	$Fe(OH)_2$	5,5—8,5
$Mn(OH)_2$	8,4—10	$Zn(OH)_2$	6 —7
$Hg(OH)_2$	7,4— 9	$Be(OH)_2$	5,7—6,5
$Co(OH)_2$	6,8— 8,5	$Al(OH)_3$	4,1—6,5
$Ni(OH)_2$	6,7— 8	$Fe(OH)_3$	3 —7
$Cd(OH)_2$	6,5— 8	$Zr(OH)_4$	2,8—4,5

Hidroxizii metalici care au un caracter bazic pronunțat precipită la $p\text{H} > 7$, iar hidroxizii mai puțin bazici precipită la un $p\text{H} < 7$. Din tabelul prezentat se vede că hidroxizii ionilor bivalenți sînt mai pronunțat bazici decît cei ai ionilor trivalenți și tetravalenți. Bazicitatea scade cu creșterea valenței cationului.

Scanned with OKEN Scanner

Existența unui domeniu de *p*H la care precipită un anumit hidroxid este folosită în practică la separarea cantitativă a ionilor, prin reglarea *p*H-ului. Așa se pot separa, de exemplu, prin precipitare ca hidroxizi, ionii Fe^{3+}, Al^{3+}, Mg^{2+}. La un *p*H cuprins între 3,5 și 4, va precipita hidroxidul de fier care se separă; în filtrat se aduce *p*H-ul la valoarea 5—6 și precipită hidroxidul de aluminiu. Filtratul rămas după separarea hidroxidului de aluminiu se alcalinizează puternic, încît să se atingă *p*H-ul de precipitare al hidroxidului de magneziu.

Separarea fierului de vanadiu, molibden și aluminiu se poate face în felul următor: soluția ce conține cei patru ioni se tratează cu un exces de hidroxid alcalin. Hidroxidul feric precipită, iar ceilalți ioni menționați rămîn în soluție sub formă de anioni (VO_3^-, MoO_4^{2-}, și AlO_2^-) din cauză că hidroxizii lor au un caracter amfoter sau sînt acizi.

Variația *p*H-ului se poate realiza cu o bază slabă în prezență de cantități diferite în săruri de amoniu, care împiedică disocierea bazei slabe și, prin urmare, coboară *p*H-ul soluției.

Amestecul de hidroxid de amoniu și clorură de amoniu formează un sistem tampon care, în funcție de concentrațiile în cei doi componenți, menține în limite determinate valoarea *p*H-ului soluțiilor respective. În tabela XIX sînt date astfel de amestecuri.

*p*H-ul soluției scade pe măsură ce crește concentrația clorurii de amoniu, la o concentrație constantă în hidroxid de amoniu.

Tabelul XIX

Modul cum variază pH-ul amestecului tampon amoniac-clorură de amoniu în funcție de concentrațiile celor doi componenți

	Concentrația în moli/l					
NH_3	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
NH_4Cl	—	0,1	1,0	2,0	3,0	4,0
*p*H	11,2	9,3	8,3	8,0	7,8	7,7

În consecință, hidroxizii metalici care se separă la un *p*H $\geqslant$ 7,5 nu vor precipita în prezență de clorură de amoniu; așa se comportă hidroxizii ionilor bivalenți de magneziu, mangan, fier, cobalt, nichel, cadmiu și ionul monovalent de argint.

Hidroxizii de Fe^{3+}, Cr^{3+}, Al^{3+}, In^{3+}, Bi^{3+}, Ti^{4+}, Th^{4+} care se separă la un *p*H $<$ 7,5 vor precipita complet în prezență de clorură de amoniu.

În afară de aceștia, unii ioni nu precipită în soluție de amoniac care conține clorură de amoniu pentru că formează complecși solubili de tipul: $[M(NH_3)_2]X$ sau $[M(NH_3)_l]X_2$ unde *l* are valoarea 4 sau 6 iar X este un anion monovalent.

Astfel de ioni sînt: Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Ag^{+} și de aceea ionii de cadmiu, cobalt nichel precipită numai parțial în soluție de amoniac ce conține clorură de amoniu. În loc de amoniac se mai poate folosi pentru precipitare o soluție de piridină, care face ca *p*H-ul soluției să fie în jur de 6,5.

În alte cazuri, hidroxizii sînt precipitați prin adăugarea unei suspensii de hidroxizi de solubilitate medie, ca hidroxidul de calciu, hidroxidul de bariu și chiar hidroxidul de zinc.

Ținînd seamă de produsele de solubilitate se pot separa în acest mod hidroxizii mai puțin solubili, care vor precipita din mediu acid, de cei mai solubili care nu precipită în acest mediu. Ca agent de precipitare pentru separarea hidroxizilor se mai poate folosi amestecul tampon acid acetic-acetat de sodiu, formîndu-se săruri bazice. În cazul ionului Fe^{3+}, reacția este:

$$Fe^{3+} + 3\,CH_3COO^- + 2\,H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_2\,CH_3COO + 2\,CH_3COOH.$$

De exemplu, cu o soluție de acetat de sodiu și acid acetic se precipită ionii Fe^{3+} și Al^{3+}, în timp ce ionii Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+} rămîn în soluție.

Un alt amestec tampon utilizat în separarea hidroxizilor este hexametilentetramina cu clorură de amoniu, care creează un *p*H în jur de 5,4, fiind precipitant pentru Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+} și Ti^{4+}.

Pentru separări, mai pot fi utilizate și alte săruri ale acizilor slabi, ca: benzoatul de amoniu, tiosulfatul de sodiu, cianatul de potasiu, azotitul de sodiu, amestecul de iodură-iodat de potasiu.

8.2.2.2. Separarea cationilor sub formă de săruri ale acizilor slabi anorganici

Din această grupă de săruri fac parte sulfurile, carbonații, fosfații și cromații.

Formarea sulfurilor este mult folosită atît în analiza calitativă, cît și în analiza cantitativă, datorită solubilității lor mici, putîndu-se astfel precipita concentrații foarte scăzute din cationii analizați.

Precipitarea sub formă de sulfuri se utilizează cu succes la separarea cationilor, deoarece stabilitatea sulfurilor precipitate variază cu *p*H-ul soluției.

Se știe din analiza calitativă că ionii metalelor grele se împart în două grupe mari, în funcție de stabilitatea sulfurilor respective. Astfel apare o primă grupă de cationi, care pot precipita cu ionul sulfhidric la o concentrație mare în ioni de hidrogen (*p*H mic) și o a doua grupă de cationi care precipită cu ionul sulfhidric la un *p*H mai mare (din soluții neutre sau slab alcaline). Chiar și în interiorul acestor grupe se mai pot face unele subîmpărțiri ale sulfurilor, după *p*H-ul de precipitare. Această comportare diferită depinde de valorile produselor de solubilitate ale sulfurilor metalice și este explicată în felul următor.

Hidrogenul sulfurat fiind un acid bibazic, se disociază în două trepte:

$$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$$

$$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-}$$

Scanned with OKEN Scanner

Constantele de disociere ale celor două echilibre sînt :

$$k_1 = 1 \cdot 10^{-7} \text{ și } k_2 = 1 \cdot 10^{-15} \text{ de unde } K_t = 1 \cdot 10^{-22}.$$

La o concentrație mare în ioni hidrogen (*p*H mic) se micșorează concentrația în ioni sulfhidrici, prin formarea de HS^- și H_2S, deci vor precipita numai sulfurile cu produs de solubilitate foarte mic. O dată cu creșterea *p*H-ului, concentrația în ioni sulfhidrici crește și astfel pot precipita și sulfurile care au produse de solubilitate ceva mai mari.

Existența produselor de solubilitate diferite ale diverselor sulfuri este un fapt important pentru separarea cationilor prin precipitare ca sulfuri, la *p*H controlat.

Ionii de mercur, bismut și arsen precipită ca sulfuri din soluții ce conțin 3% acid clorhidric ; ionii de plumb și de cupru pot precipita cantitativ ca sulfuri din soluții care conțin pînă la 2% acid clorhidric ; ionii de zinc precipită cantitativ ca sulfură numai dintr-o soluție de acid acetic (sau chiar acid sulfuric de o anumită concentrație), cînd se poate separa de nichel.

*p*H-ul se reglează de obicei prin adăugare de acid clorhidric ; se mai pot folosi acidul sulfuric și acidul acetic.

Sulfurile ionilor care precipită în mediu acid se pot împărți după solubilitatea lor în mediu alcalin, sau în sulfură de amoniu, în : sulfuri bazice și sulfuri acide. Sulfurile bazice nu se dizolvă în hidroxizi alcalini, în sulfură de amoniu sau în polisulfură de amoniu (așa sînt sulfurile de argint, de mercur, de plumb, de cupru, de cadmiu și de bismut) ; sulfurile acide ca sulfura stanică, sulfurile de arsen, sulfurile de stibiu, sulfura de wolfram, sulfura de molibden sînt solubile în aceste medii. Se poate realiza separarea prin acțiunea unui hidroxid sau a sulfurii de amoniu asupra unui amestec de sulfuri, sau prin precipitarea cu H_2S din mediu alcalin a unui amestec de ioni ce aparțin celor două grupe.

Prin reglarea *p*H-ului se pot separa și alți ioni care aparțin aceleiași grupe analitice, ca de exemplu zincul în prezența de acid acetic poate fi separat cantitativ de fier, iar arsenul în mediu de acid clorhidric normal se separă de staniu și stibiu.

Pe baza aceluiași principiu se pot separa cationii prin precipitare ca fosfați, carbonați sau cromați. În felul acesta se separă ionii Pb^{2+} de Ca^{2+} prin precipitarea plumbului sub formă de carbonat în mediu neutru, cînd ionii de calciu rămîn în soluție.

8.2.2.3. Separarea cationilor sub formă de săruri ale acizilor organici

Precipitanții organici pot fi folosiți și ei în anumite condiții de *p*H, ca agenți de separare ai ionilor anorganici, datorită grupărilor acide pe care le posedă în moleculă. Astfel, *p*H-ul de precipitare al dimetilglioximatului de nichel este cuprins între 5 și 10. Dimetilglioxima precipită cantitativ și ionul de paladiu din soluții de acid clorhidric (1—1,5%). Așadar, se pot separa acești doi ioni,

prin precipitarea Pd (II) la un *p*H acid (4—5), iar în soluția filtrată, după separarea dimetilglioximatului de paladiu se precipită Ni (II) în mediu amoniacal (*p*H cuprins între 8,5 și 9,5).

Cupferonul devine un precipitant selectiv prin varierea *p*H-ului ; în mediu puternic acid, precipită numai niobiul, tantalul, wolframul, mercurul (I), fierul (III) și zirconiul. În acid clorhidric sau sulfuric (1 : 9), care este mediul obișnuit de precipitare al cupferonului, sînt precipitate mai multe elemente. Astfel, la *p*H între 3 și 4 precipită cantitativ elementele pămînturilor rare, iar aluminiul precipită din soluție neutră. În modul acesta pot fi separați fierul, vanadiul, titanul, zirconiul și staniul de aluminiu, crom, mangan ș.a.

Ionul Co (III) se poate separa de ionul nichel (II) prin precipitare cu α-nitrozo-β-naftol, în acid clorhidric (1 : 2), cînd complexul ionului de nichel cu acest reactiv este descompus.

Deși 8-hidroxichinolina formează complecși interni greu solubili cu un număr mare de cationi, produsele de solubilitate ale acestor complecși variază considerabil (între 10^{-12} și 10^{-30}) astfel că se pot realiza separări, prin precipitare la diferite valori de *p*H.

*p*H-urile la care precipită complet unii complecși metalici cu oxina sînt date în tabelul XX.

Tabelul XX

pH-urile de precipitare ale unor oxinați metalici

Ionul metalic	Fe(III)	Cu(II)	Mo(IV)	Al(III)
*p*H	3—12	3—14	4—7	4—10
Ionul metalic	Ti(IV)	Zn(II)	Cd(II)	Mg(II)
*p*H	5—10	5—13	5—14	8—13

Prin precipitare cu 8-hidroxichinolina se separă ionul de aluminiu de ionul de magneziu ; Al (III) precipită în mediu tamponat (acetat de sodiu-acid acetic) la *p*H=5, iar după separarea oxinatului de aluminiu se precipită Mg (II) la *p*H între 9 și 10 (din soluție amoniacală).

În precipitările cu tionalidă se poate obține o oarecare selectivitate prin varierea aciditații ; astfel, din soluții acidulate cu acid acetic sau neutre, precipită cu acest reactiv ionii de plumb, cadmiu, nichel, cobalt, mangan și taliu. Din soluții bazice (NaOH), ce conțin și cianuri alcaline sau tartrat, precipită numai taliul ; din aceeași soluție fără hidroxid de sodiu precipită ionii de aur, staniu, plumb, stibiu, bismut și taliu.

Se mai poate da ca exemplu separarea ionilor Ca^{2+} și Mg^{2+} sub formă de oxalați, prin reglarea *p*H-ului. Această metodă se bazează pe diferența de solubilitate a oxalaților respectivi. Din produsele de solubilitate ale celor doi oxalați se calculează *p*H-ul minim de precipitare al fiecăruia dintre ei. Astfel

pentru precipitarea cantitativă a oxalatului de magneziu, *p*H-ul poate fi mai mare decît 9, iar oxalatul de calciu precipită începînd de la *p*H aproximativ 4. Reglînd *p*H-ul soluției încît el să fie în jur de 4,5 se precipită ionul de calciu și apoi, prin alcalinizarea soluției cu hidroxid de amoniu se poate precipita și oxalatul de magneziu.

8.2.3. Separarea prin schimbarea stării de oxidare a unui constituent

Proprietățile chimice ale ionilor sînt în funcție de starea de valență în care se află, caracteristică ce poate fi folosită la separarea prin precipitare. Ionul Fe (II) formează precipitat cu dimetilglioxima, pe cînd ionul fier (III) nu formează; de aceea pentru determinarea ionilor de nichel prin precipitare ca dimetilglioximat de nichel, în prezență de ioni Fe (II), se face mai întîi oxidarea ionilor de Fe (II) la Fe (III), aceștia apoi sînt complexați cu acid tartric. Complexarea este necesară deoarece ionii Fe (III) ar forma $Fe(OH)_3$ cu amoniacul adăugat pentru creearea mediului. La precipitarea dimetilglioximatului de nichel, ionul de cupru (II) coprecipită; această interferență este înlăturată prin reducerea ionilor Cu (II) la Cu (I) cu sulfit de sodiu.

α — Benzoinoxima permite determinarea gravimetrică a molibdenului în prezență de vanadiu (V) și crom (VI), prin reducerea acestor ioni la stări de valență inferioare, cu acid sulfuros.

Separarea unui amestec de ioni de vanadiu, fier, titan, uraniu, mangan, crom (III) și aluminiu, folosind ca reactiv cupferona, se poate face în modul următor. La soluția analizată se adaugă cupferonă și se formează cupferonații de vanadiu, fier și titan care se separă prin filtrare. În filtrat se introduce o sîrmă de aluminiu ce reduce ionul UO_2^{2+} la U^{4+}, iar acesta la un nou adaus de cupferonă precipită sub formă de cupferonat de U (IV). După filtrare, în soluție rămîn ionii Mn^{2+}, Cr^{3+} și Al^{3+}.

Ionul Co (II) se separă de foarte mulți ioni bivalenți prin oxidarea lui la cobalt (III) și apoi prin precipitare cu α-nitrozo-β-naftol.

Ionul de cupru se poate separa de aproape toți ceilalți ioni, în afară de Ag (I), Hg (II), Pb (II), precipitîndu-l sub formă de tiocianat cupros din soluție slab acidă, în prezență de bioxid de sulf. Precipitarea se poate face în soluția care conține în cantitate mică ioni de cobalt, nichel, mangan, zinc, arsen și fier (III). În prezență de ioni de staniu, stibiu și bismut este necesară și o complexare cu acid tartric pentru a împiedica precipitarea acestor elemente ca hidroxizi.

Ionul Cr (III) se poate separa de ioni de fier prin oxidarea lui la ioni CrO_4^{2-}; oxidarea se face în mediu alcalin, ionii de fier (III) precipită ca hidroxid de fier care se filtrează. În soluția rămasă după filtrare se reduc ionii CrO_4^{2-} la Cr^{3+} cu alcool și acid clorhidric și apoi se precipită hidroxidul de crom, sau se poate folosi o altă metodă.

Scanned with OKEN Scanner

8.2.4. Separarea prin mascare și demascare.

Utilitatea unui reactiv poate fi schimbată prin procesele de mascare și demascare. Un anumit ion sau mai mulți ioni sînt consideraţi mascaţi atunci cînd ei nu mai reacţionează la adăogarea unui reactiv cu care, în mod normal, dau reacţii, celelalte condiţii menţinîndu-se aceleași.

În general, *mascarea* constă din inactivarea unui ion prin formarea unui compus neionizabil (precipitat sau complex); gradul de mascare variază în funcţie de produsele de solubilitate și de constantele de stabilitate ale produșilor formaţi. Ca agenţi de mascare se pot utiliza diverse substanţe cum sînt acizii (fosforic, fluorhidric, oxalic, tartric, cianhidric, tiocianic, citric), complexonii, polisulfurile ș.a.

Mascarea prin complexare este foarte mult folosită în chimia analitică cu scopul de a mări selectivitatea reacţiilor. Astfel, ionul Ni^{2+} se separă prin precipitare cu dimetilglioxima în prezenţă de Fe (III), Al (III) și Cr (III) dacă se face imobilizarea acestora din urmă sub formă de complecși tartrici stabili. Din cauza solubilităţii lor foarte mici, multe sulfuri se formează în prezenţa agenţilor de complexare, care previn formarea hidroxizilor sau a altor săruri; așa se precipită unele sulfuri metalice în mediu de acid tartric, în prezenţa ionilor de fier și cupru care sînt complexaţi.

În mediu de ioni CN^- se pot separa ionii de cadmiu și cupru prin precipitare ca sulfură. Se formează $[(Cd(CN)_4]^{2-}$ și $[Cu(CN)_4]^{3-}$, ce diferă ca stabilitate (constanta de stabilitate a ionului $[(Cd(CN)_4]^{2-}$ este egală cu $7 \cdot 10^{16}$, iar constanta de stabilitate a ionului $[Cu(CN)_4]^{3-}$ este egală cu $2 \cdot 10^{27}$); la adăugare de hidrogen sulfurat, va precipita sulfura de cadmiu, iar ionii de cupru rămîn în soluţie sub formă de complex.

Tionalida devine un reactiv de precipitare pentru taliu (III) în mediu de hidroxid de sodiu ce conţine cianură alcalină și tartrat, cu care se pot complexa foarte mulţi ioni.

Acizii tartric și oxalic nu interferă în precipitările sub formă de cupferonaţi și pentru aceasta sînt folosiţi în astfel de precipitări ca agenţi de mascare. Elementele din grupa pămînturilor rare pot fi separate de fier din soluţie de tartrat de amoniu.

Se utilizează foarte des în analiza prin precipitare, complexarea ionilor jenanţi cu un complexon (în general cu *EDTA*), care formează complecși stabili cu foarte mulţi ioni metalici. Selectivitatea cupferonului este crescută în prezenţă de *EDTA*, titanul putînd fi precipitat cu cupferon la *p*H între 4 – 7, din soluţii ce conţin complexon, ceilalţi ioni neprecipitînd în aceste condiţii.

Prin *demascare* se procedează la scoaterea ionului dintrun produs stabil, cu scopul de a fi identificat sau determinat; demascarea se realizează de cele mai multe ori prin reglarea *p*H-ului.

Atunci cînd ionul este eliberat prin distrugerea unui complex, fenomenul poartă numele de *decomplexare*.

Scanned with OKEN Scanner

Din complexul cu cianură, ionul de zinc poate fi scos cu aldehidă formică; dacă ionii de zinc și nichel au fost complexați prin formare de cianuri complexe, se realizează o decomplexare selectivă, utilizînd formaldehida, ionul de nichel rămîne în complex.

Alți complecși cu cianură, ce pot fi decomplexați cu aldehidă formică sînt cei de Cu (I) ,Cd (II), Co (II), Ni (II).

Deoarece stabilitatea complecșilor cu CN^- ai ionilor metalici bivalenți este diferită; atunci dintr-un amestec de ioni ce conține Zn^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+} complexați, la adăugarea de hidrogen sulfurat, vor fi decomplexați numai ionii Zn (II) și Cd (II), ce vor precipita ca sulfuri. Dacă inițial nu s-a introdus o concentrație mare în ioni cianhidrici poate precipita și sulfura de nichel.

Dintr-un amestec de ioni de Sn (IV), Cu (II), Pb (II), As (III) și Sb (III), la care s-a adăugat acid fluorhidric, se precipită ionii de cupru, plumb, arsen și stibiu cu hidrogen sulfurat, iar complexul fluorhidric al staniului din soluția filtrată este distrus prin calcinare, precipitînd apoi cupferonatul respectiv.

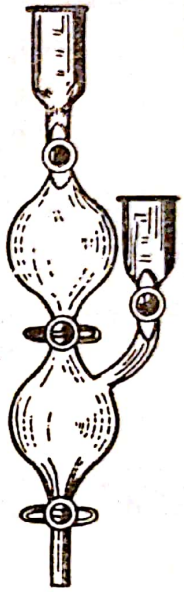


Fig. 66. Dispozitiv pentru extracție

8.3. Extracția lichid-lichid

Distribuția substanțelor dizolvate între două lichide nemiscibile oferă multe posibilități de separare, datorită avantajelor pe care le prezintă:

— poate servi la purificarea substanțelor;

— se poate aplica pentru un domeniu larg de concentrații, dar în special se utilizează la separarea de cantități foarte mici:

— separările prin extracție cu solvenți conduc în mod obișnuit la produși puri, neexistînd nici un fenomen analog coprecipitării;

— necesită de cele mai multe ori o aparatură foarte simplă: fie un dispozitiv de extracție ca cel din figura 66, fie numai o simplă pîlnie de separare (fig. 67).

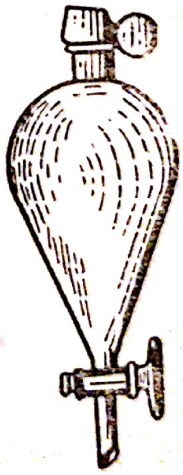


Fig. 67. Pîlnie de extracție

8.3.1. Legea de distribuție (sau de repartiție).

Prima formulare clară a legii de distribuție a fost dată de către N e r n s t, care spune că o substanță A dizolvată va fi distribuită între două lichide (solvenți) nemiscibile în așa fel încît raportul concentrațiilor la echilibru, în cele două faze, la o temperatură constantă este constant:

$$\frac{[A]_1}{[A]_2} = \text{constant}$$

în care:

$[A]_1$ reprezintă concentrația substanței dizolvate A, în solventul 1;
$[A]_2$ — concentrația substanței dizolvate A, în solventul 2.

În termenii termodinamici, raportul de mai sus este scris în funcție de activitățile substanței A în cele două lichide nemiscibile:

$$\frac{a_{A_1}}{a_{A_2}} = K_{D_A}$$

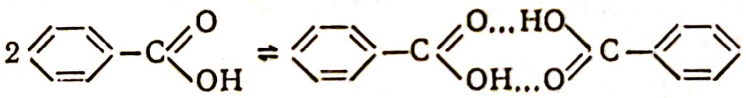
în care:

a_{A_1} este activitatea substanței dizolvate A în faza 1;
a_{A_2} — activitatea substanței dizolvate A, în faza 2;
K_{D_A} — *coeficientul de distribuție (coeficientul de repartiție).*

Legea de distribuție reprezentată prin coeficientul de distribuție este aplicabilă numai la extracția moleculelor simple. În anumite cazuri, datorită unor procese chimice, echilibrul de extracție se complică. De exemplu, dacă se consideră distribuția acidului benzoic (HBz) între două faze lichide (apă și benzen); în faza apoasă, acidul benzoic este parțial ionizat:

$$HBz + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Bz^-$$

iar în faza benzen, acidul benzoic este parțial dimerizat, formîndu-se legături de hidrogen între grupele carboxil:



Fiecare specie, HBz, Bz^-, $(HBz)_2$ va conduce la o anumită valoare a coeficientului de distribuție K_D, sistemul acid benzoic-apă-benzen fiind caracterizat prin trei coeficienți de distribuție:

$$K_{D_{HBz}} = \frac{a_{HBz_{org.}}}{a_{HBz_{apă}}} \quad \text{sau} \quad K_{D_{HBz}} = \frac{[HBz]_{org.}}{[HBz]_{apă}}$$

$$K_{D_{Bz}} = \frac{a_{Bz^-_{org.}}}{a_{Bz^-_{apă}}} \quad \text{sau} \quad K_{D_{Bz^-}} = \frac{[Bz^-]_{org.}}{[Bz^-]_{apă}}$$

$$K_{D_{(HBz)_2}} = \frac{a_{(HBz)_2\,org.}}{a_{(HBz)_2\,apă}} \quad \text{sau} \quad K_{D_{(HBz)_2}} = \frac{[(HBz)_2]_{org}}{[(HBz)_2]_{apă}}$$

Ionul benzoat rămîne aproape total în faza apoasă, iar dimerul acidului benzoic există numai în faza organică și de aceea în practica experimentală se urmărește să se cunoască cum este distribuit acidul benzoic între cele două

faze. Pentru aceasta, se utilizează o expresie care combină concentrațiile tuturor speciilor în cele două faze:

$$D = \frac{[HBz]_{org.} + [(HBz)_2]_{org.}}{[HBz]_{apă} + [Bz^-]_{apă}}$$

Raportul D este numit *raport de distribuție* sau *raport de repartiție*. Pentru cazul general al unei substanțe A, raportul de distribuție este egal cu raportul concentrației substanței A, în toate formele ei chimice din faza organică și concentrația acestei substanțe în toate formele chimice din faza apoasă:

$$D = \frac{[A_1]_{org.} + [A_2]_{org.} + \ldots + [A_l]_{org.}}{[A_1]_{apă} + [A_2]_{apă} + \ldots + [A_l]_{apă}}.$$

Un alt termen utilizat în extracția lichid-lichid este *procentul de extracție* sau *gradul de extracție exprimat în procente* ($E\%$). Între procentul de extracție și raportul de extracție există următoarea legătură:

$$E\% = \frac{100\,D}{D + v_{apă}/v_{org.}}$$

în care:

$v_{apă}$ și $v_{org.}$ sînt volumele corespunzătoare fazei apoase și fazei organice.

8.3.2. Echilibre de extracție cu solvenți

Pentru a ilustra modul în care diferite echilibre pot fi manipulate în scopul obținerii ecuațiilor din care să reiasă factorii ce influențează valoarea raportului de distribuție, se vor lua în considerare cîteva exemple de astfel de echilibre.

Extracția acizilor slabi.

Se presupune un acid slab, scris în formă generală, HN, iar pentru simplificare se consideră că în ambele faze există monomerul acestui acid, iar anionul acidului rămîne numai în faza apoasă. Expresiile constantelor care caracterizează echilibrele ce au loc sînt:

$$D = \frac{[HN]_{org.}}{[HN]_{apă} + [N^-]_{apă}}$$

$$K_{D_{HN}} = \frac{[HN]_{org}}{[HN]_{apă}}$$

$$K_a = \frac{[H^+]_{apă} \cdot [N^-]_{apă}}{[HN]_{apă}}$$

Scanned with OKEN Scanner

Se scoate din constanta de aciditate, concentrația anionului N^-:

$$[N^-]_{apă} = K_a \frac{[HN]_{apă}}{[H^+]_{apă}}$$

care se substitue în raportul de distribuție, conducînd la următoarea expresie:

$$D = \frac{[HN]_{org.}}{[HN]_{apă} + (K_a [HN]_{apă} / [H^+]_{apă})}$$

sau:

$$D = \frac{[HN]_{org.}}{[HN]_{apă} (1 + (K_a / [H^+]_{apă})}$$

Prin introducerea coeficientului de distribuție $K_{D_{HN}}$ rezultă:

$$D = \frac{K_{D_{HN}}}{1 + (K_a / [H^+]_{apă})}$$

Această expresie arată în mod explicit, dependența raportului de distribuție de coeficientul de distribuție al acidului slab, de constanta sa de disociere, precum și de concentrația ionilor de hidrogen (respectiv *p*H-ul) din faza apoasă. Din această relație reiese clar posibilitatea separărilor unor amestecuri de acizi slabi, prin regularea *p*H-ului fazei apoase.

Extracția unui ion metalic sub formă de complex intern. S-au realizat separări interesante de ioni metalici, prin metoda extracției, utilizînd trecerea acestor ioni în complecși interni. Acești complecși sînt de obicei molecule neutre, foarte greu solubile în apă dar solubile în solvenți organici (cloroform, tetraclorură de carbon ș.a.).

Reacția de formare a unui astfel de complex, atunci cînd ligandul este de forma HL, poate fi scrisă astfel:

$$M^{l+} + lHL \rightleftharpoons ML_l + lH^+$$

Se consideră extracția ionului metalic M^{l+}, dintr-o soluție apoasă cu un solvent organic ce conține ligandul HL. Pentru simplificare se face aproximarea prin care se consideră că ionul metalic a trecut complet în complexul ML_l neutru care este solubil în fază organică, deci nu există forme ionizate cum ar fi: $ML^{(l-1)+}$, $ML_2^{(l-2)+}$, ... (în faza apoasă). Această posibilitate se poate realiza prin adăugarea unui exces mare de ligand HL. În felul acesta, rezultă:

$$[M^{l+}]\,t_{apă} = [M^{l+}]_{apă} + [ML_l]_{apă}$$

în care:

$[M^{l+}]\,t_{apă}$ reprezintă concentrația totală a ionului metalic în faza apoasă.

În cazul în care complexul intern a trecut complet în faza organică, cum se întîmplă de obicei, se poate neglija $(ML_l)_{apă}$ în comparație cu $[M^{l+}]_{apă}$ și atunci, se poate scrie:

$$D = \frac{[ML_l]_{org.}}{[M^{l+}]_{apă}}$$

Din coeficientul de distribuție pentru complexul intern ML_l se poate scoate:

$$[ML_l]_{org.} = K_{D_{ML_l}} \cdot [ML_l]_{apă}$$

care se introduce în raportul de distribuție:

$$D = \frac{K_{D_{ML_l}} \cdot [ML_l]_{apă}}{[M^{l+}]_{apă}} = \frac{K_{D_{ML_l}}}{[M^{l+}]_{apă}/[ML_l]_{apă}}$$

Constanta de stabilitate (de formare) a complexului în faza apoasă este:

$$K_s = \frac{[ML_l]_{apă}}{[M^{l+}]_{apă} \cdot [L^-]^l_{apă}}$$

de unde:

$$[M^{l+}]_{apă} = \frac{[ML_l]_{apă}}{K_s \cdot [L^-]^l_{apă}}$$

Ligandul ales este un acid slab care disociază, după echilibrul:

$$HL \rightleftharpoons H^+ + L^-$$

$$K_a = \frac{[H^+]_{apă} \cdot [L^-]_{apă}}{[HL]_{apă}}$$

de unde:

$$[L^-]_{apă} = \frac{K_a \cdot [HL]_{apă}}{[H^+]_{apă}}$$

Rezultă atunci:

$$[M^{l+}]_{apă} = \frac{[ML_l]_{apă} \cdot [H^+]^l_{apă}}{K_s \cdot K_a^l \cdot [HL]^l_{apă}}$$

și:

$$\frac{[M^{l+}]_{apă}}{[ML_l]_{apă}} = \frac{[H^+]^l_{apă}}{K_s \cdot K_a^l \cdot [HL]^l_{apă}}$$

Înlocuind în expresia lui D, se obține:

$$D = \frac{K_{D_{ML_l}} \cdot K_s \cdot K_a^l \cdot [HL]^l_{apă}}{[H^+]^l_{apă}}$$

Scanned with OKEN Scanner

Considerînd coeficientul de distribuţie pentru ligand:

$$K_{D_{HL}} = \frac{[HL]_{org.}}{[HL]_{apă}}$$

de unde:

$$[HL]_{apă} = \frac{[HL]_{org.}}{K_{D_{HL}}}$$

şi introducînd în expresia lui D se obţine:

$$D = \frac{K_{D_{ML_l}} \cdot K_s \cdot K_a^l \cdot [HL]_{org.}^l}{K_{D_{HL}}^l \cdot [H^+]_{apă}^l}$$

Ultima relaţie arată modul cum variază raportul de distribuţie în funcţie de constantele: $K_{D_{ML_l}}$, $K_{D_{HL}}$, K_s şi K_a care caracterizează un anumit complex inclus în sistemul ales; precum şi de variabilele $[H^+]$ şi $[HL]_{org.}$, care la rîndul lor depind de condiţiile experimentale.

Raportul constantelor de mai sus, prezentat în forma:

$$\frac{K_{D_{ML_l}} \cdot K_s \cdot K_a^l}{K_{D_{HL}}^l} = K_{ex.}$$

poartă numele de *constantă de extracţie* $K_{ex.}$.

Prin introducerea constantei de extracţie în raportul de distribuţie rezultă:

$$D = \frac{K_{ex.} \cdot [HL]_{org.}^l}{[H^+]_{apă}^l}$$

Logaritmînd ultima relaţie se obţine:

$$\lg D = \lg K_{ex.} + l \lg [HL]_{org.} + lp\mathrm{H}$$

de unde rezultă că reprezentarea grafică a lui lg D în funcţie de pH va fi o dreaptă ce are panta egală cu l şi care intersectează ordonata (axa lg D) la o distanţă de origine egală cu ($\lg K_{ex.} + l \lg [HL_{org.}]$).

În cazul complecşilor proveniţi de la ioni metalici cu sarcină mare se obţin reprezentări liniare cu pante abrupte. Prin mărirea concentraţiei în ligand, curbele se deplasează către abscisă (axa pH). După cum se vede, în ultima relaţie nu apare termenul care exprimă concentraţia ionului metalic.

Unul dintre aspectele atractive ale extracţiei cu solvenţi (spre deosebire de precipitare) îl constitue faptul că se poate lucra de la cantităţi în urme pînă la macrocantităţi.

Scanned with OKEN Scanner

Constantele K_s și $K_{D_{ML_l}}$ variază, pentru același ligand, în funcție de natura ionilor metalici, ceea ce constituie baza separării prin extracția cu solvenți organici a ionilor metalici din soluții apoase ce conțin liganzi. Schimbarea concentrației ligandului și variația *p*H-ului sînt factori care pot favoriza separarea cationilor. Gradul de separare, prin extracție, a doi ioni metalici, 1 și 2, ce reacționează cu același ligand, este caracterizat prin *factorul de separare* F_s:

$$F_s = \frac{D_1}{D_2} = \frac{K_{ex_1} \cdot [HL]_{org.}^{l_1 - l_2}}{K_{ex_2} \cdot [H^+]_{apă}^{l_1 - l_2}}$$

în care: D_1 și D_2 sînt rapoartele de distribuție ale complecșilor 1 și 2.

Modificarea *p*H-ului cu o unitate, conduce la o modificare a factorului de separare de $10^{l_1 - l_2}$ ori, de aceea ionii metalici cu sarcini diferite, ce formează complecși extractibili, se pot separa mult mai ușor prin modificarea *p*H-ului Dacă sarcinile ionilor ce se separă sînt egale, atunci factorul de separare ia forma:

$$F_s = \frac{D_1}{D_2} = \frac{K_{ex_1}}{K_{ex_2}}$$

de unde reiese că, factorul de separare nu depinde de concentrația în ligand și de *p*H. În realitate, formarea complecșilor depinde de *p*H și de concentrația în ligand; urmează deci, că fiecare complex va avea un anumit raport de distribuție care va depinde de acești factori. Cu cît raportul D_1/D_2 este mai mare, cu atît separarea ionilor va fi mai eficace (fig. 68).

Exemple de separări. Separarea nichelului de fier și crom se poate realiza, folosind extracția dimetilgioximatului de nichel în cloroform sau în 1,2-diclorbenzen. În aceste condiții ionii Fe^{3+} și CrO_4^{2-} nu interferă; metoda putînd fi aplicată la determinarea nichelului din oțeluri ce conțin crom.

Mulți dintre complecșii ionilor metalici cu 8-hidroxichinolina (oxina) sînt solubili în cloroform; așa se pot separa vanadiul de fier prin precipitare cu oxină și apoi prin extracție în cloroform. Complecșii ambilor ioni (fier și vanadiu) sînt extrași în cloroform (la un *p*H cuprins între 3,5 și 4,5). Prin agitarea extractului cu un tampon amoniacal (*p*H ~ 9,4) se reține cantitativ complexul fierului în stratul cloroformic, iar complexul cu vanadiu trece în faza apoasă. Complexul vanadiului este apoi reextras în cloroform după ce *p*H-ul a fost adus la valoarea 4.

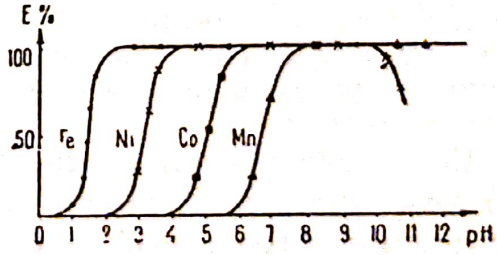


Fig. 68. Influența pH-ului asupra extracției cu soluții de 8-hidroxidinolină 10^{-2}M în cloroform, a următorilor ioni. Fe^{3+}, Ni^{2+} Co^{2+}, Mn^{2+}.

Din amestecul de oxinați de aluminiu și toriu, numai oxinatul de aluminiu este extras în cloroform.

Derivatul 5,7-dibrom-8-hidroxichinolina este utilizat pentru separarea galiu-

lui de aluminiu. Complexul galiului se extrage în cloroform la *p*H între 4,8 și 5,3, pe cînd cel al aluminiului nu se dizolvă în aceste condiții în cloroform.

Extractibilitatea cupferonaților cu solvenți organici se citează, de asemenea, printre metodele de separare ale cationilor. Cupferonații de Fe(III), Sn(IV), Ti(IV), U(IV), V(V) și Mo(VI), sînt extrași cantitativ în mediu de acid clorhidric, folosind ca solvent cloroformul. Dacă se face extracția acestor cupferonați cu 2-metil-2-pentanonă, atunci numai complexul titanului se extrage cantitativ, putîndu-se astfel obține separarea acestui ion de toți ceilalți. Interferă totuși ionii de U(IV) și Ce(IV). Metoda extracției aplicată cupferonaților a condus la un procedeu de separare a urmelor de uraniu, prin precipitarea cupferonatului de uraniu și extragerea lui în acetat de etil.

Ionul de Sb(III) se poate separa prin precipitarea cupferonatului respectiv, care apoi se extrage în cloroform; interferă taliu. Dacă Sb(III) este oxidat la Sb(V), atunci se realizează separarea lui de fier, deoarece cupferonatul de Fe(III) este extras în cloroform, iar stibiu rămîne în faza apoasă.

Reniul și anume ionul ReO_4^- poate fi separat de molibden, prin extracția cupferonatului de molibden în cloroform, din soluție de acid sulfuric 2*n*.

O metodă pentru determinarea impurităților de plutoniu constă în separarea cupferonatului de plutoniu din soluție de acid clorhidric, folosind ca extractant un amestec de eter și cloroform.

Extracția sistemelor ce includ perechi de ioni.

În general, sărurile simple ale ionilor metalici sînt mult mai solubile în solvenți polari (cum este apa) decît în solvenți organici ce au constante dielectrice mici, deoarece într-un solvent cu constantă dielectrică mare, ionii de sarcini contrare pot fi separați între ei mult mai ușor. Pentru ca un ion să fie extras din apă, într-un solvent organic, este necesar ca el să fie trecut într-o formă fără sarcină electrică (neutră). Așa este cazul extracției complecșilor interni, în care ionul metalic este legat de substanța organică prin legături chimice cu caracter covalent. Alteori însă, se pot obține specii neîncărcate electric, extractibile în solvenți organici, prin asociere de ioni cu sarcini opuse. Nu se poate trage o linie de demarcație precisă între moleculele neutre și asociațiile de ioni (perechi de ioni). S-ar putea considera o moleculă atunci cînd componenții respectivi se găsesc împreună în apă; iar perechi de ioni atunci cînd componenții sînt separați suficient încît nu mai formează în apă o entitate bine definită, dar această entitate apare într-un solvent nepolar.

Un exemplu cunoscut de extracție ce include formarea unei perechi de ioni în faza organică este utilizarea clorurii de tetrafenil-arsoniu, la extracția permanganatului, perrenatului și a pertechnețiatului din apă în cloroform. Speciile care trec în faza organică sînt perechi de ioni de forma, $\{(C_6H_5)_4\ As^+\ MO_4^-\}$, în care M poate fi mangan, reniu sau technețiu. Similar, extracția ionului UO_2^{2+}, din soluția apoasă de azotat de uranil, în solvenți organici, cum este eterul, include o asociație de tipul $\{UO_2^{2+} \cdot 2NO_3^-\}$. Se crede că ionul uranil

este dizolvat de eter tot așa de bine ca și de apă, ceea ce facilitează însă trecerea azotatului de uranil în eter este tocmai formarea acestor perechi de ioni.

Se cunoaște de multă vreme că ionul Fe^{3+} poate fi extras în eter din soluții foarte concentrate în acid clorhidric. Cu toate că sistemul apă-eter-HCl-Fe^{3+} a fost mult studiat, nu este totuși elucidat complet. S-au pus în evidență specii extractibile de forma unor perechi de ioni de tipul, $\{H_3O^+ \cdot Fe(H_2O)_2Cl_4^-\}$; pot interveni și alte echilibre ca dizolvarea în eter atît a protonului, cît și a ionului feric:

$$H_3O^+ + C_4H_{10}O \rightleftharpoons C_4H_{10}OH^+ + H_2O$$

$$Fe(H_2O)_2Cl_4^- + 2C_4H_{10}O \rightleftharpoons Fe(C_4H_{10}O)_2Cl_4^- + 2H_2O$$

În acest caz, în aceleași condiții de lucru, în faza eter pot exista perechi de ioni de forma, $\{C_4H_{10}OH^+ \cdot Fe(C_4H_{10}O)_2Cl_4^-\}$. Sistemul este complicat și s-ar putea ca în condițiile obișnuite de lucru, să participe la extracție amestecuri din ambele tipuri de perechi de ioni.

Extracția Craig (prin contracurent).

Pentru a înțelege în ce constă ideia de bază a acestei tehnici de separare se va porni de la un exemplu. Se ia într-o pîlnie de extracție (fig. 67) o soluție apoasă ce conține 1 000 mg dintr-o substanță dizolvată. Se presupune că substanța dizolvată nu prezintă complicații în sensul că nu ionizează, nu dimerizează ș.a. Se adaugă în pîlnie un volum egal de solvent organic. De asemenea, pentru simplificare, coeficientul de distribuție al substanței dizolvate este considerat 1. După stabilirea echilibrului, vor exista 500 mg substanță dizolvată în faza apoasă și 500 mg în faza organică. Se ia alături, o a doua pîlnie de extracție în care se scurge lichidul mai greu (să zicem faza apoasă) din prima pîlnie. Se adaugă apoi solvent organic proaspăt peste faza apoasă din pîlnia a doua, iar în prima pîlnie apă. Se agită ambele pîlnii pentru stabilirea echilibrului. Vor exista acum, 250 mg substanță dizolvată în fiecare strat din fiecare pîlnie. Mai departe se procedează la fel, adică se scurge faza apoasă din pîlnia a doua într-o a treia pîlnie și se introduce, de asemenea, solvent organic proaspăt. Se înlocuiește stratul apos din pîlnia a doua, utilizînd faza apoasă din prima și se adaugă apă. Se agită toate cele trei pîlnii. Se poate apoi continua în același fel.

Procedeul poate fi prezentat schematic; porțiunile de solvent organic și de apă fiind reprezentate prin dreptunghiuri ca în graficele de mai jos:

Prima treaptă:

pîlnia 0

Solvent organic proaspăt	Solvent organic proaspăt	fază organică 500 mg	
		fază apoasă 500 mg	fază apoasă proaspătă	fază apoasă proaspătă

Scanned with OKEN Scanner

Se obişnuieşte să se socotească numărul de treceri şi nu, numărul pîlniei şi de aceea, prima pîlnie este notată prin 0.

În a doua treaptă, are loc o trecere şi pîlnia este notată cu 1, iar precesul rezultat este reprezentat astfel:

	Pîlnia 1	Pîlnia 0		
Solvent organic proaspăt	Faza organică 250 mg	Faza organică 250 mg		
	Faza apoasă 250 mg	Faza apoasă 250 mg	Apă proaspătă	Apă proaspătă

Pentru a treia treaptă, unde numărul de treceri este 2, diagrama va fi:

	Pîlnia 2	Pîlnia 1	Pîlnia 0		
Solvent organic proaspăt	Faza organică 125 mg	Faza organică 250 mg	Faza organică 125 mg		
	Faza apoasă 125 mg	Faza apoasă 250 mg	Faza apoasă 125 mg	Apă proaspătă	Apă proaspătă

La numărul de treceri 3, diagrama este:

	Pîlnia 3	Pîlnia 2	Pîlnia 1	Pîlnia 0	
Solvent organic proaspăt	Faza organică 62,5 mg	Faza organică 187,5 mg	Faza organică 187,5 mg	Faza organică 62,5 mg	
	Faza apoasă 62,5 mg	Faza apoasă 187,5 mg	Faza apoasă 187,5 mg	Faza apoasă 62,5 mg	Apă proaspătă

Pentru patru treceri, reprezentarea este următoarea:

	Pîlnia 4	Pîlnia 3	Pîlnia 2	Pîlnia 1	Pîlnia 0	
Solvent organic proaspăt	Faza organică 31,25 mg	Faza organică 125 mg	Faza organică 187,5 mg	Faza organică 125 mg	Faza organică 31,25 mg	
	Faza apoasă 31,25 mg	Faza apoasă 125 mg	Faza apoasă 187,5 mg	Faza apoasă 125 mg	Faza apoasă 31,25 mg	Apă proaspătă

Procedeul poate fi continuat mai departe.

Scanned with OKEN Scanner

Din această reprezentare se poate trage concluzia următoare: cu cît numărul de treceri este mai mare, cu atît substanța dizolvată se dispersează în cît mai multe pîlnii; cea mai mare cantitate de substanță există în pîlnia din centru (deoarece $K_D=1$) și proporția în substanță dizolvată scade către pîlniile extreme. Se poate, de asemenea, presupune că pentru o substanță dizolvată (cu K_D diferit de 1) care se dizolvă mai mult în faza apoasă, maximul de concentrație nu va apare în pîlnia din mijloc ci într-o pîlnie din partea stîngă; iar pentru o substanță mai solubilă în faza organică, maximul de concentrație se va deplasa către partea dreaptă.

Distribuția binomială Craig. Distribuția prezentată în exemplul dat poate căpăta o formulare matematică. În prima treaptă, substanța dizolvată a fost distribuită între două faze, așa cum reiese din coeficientul de distribuție:

$$K_D=\frac{[\text{dizolvat}]_{\text{org.}}}{[\text{dizolvat}]_{\text{apă}}}$$

Dacă se notează cantitatea totală de substanță dizolvată prin Q și cantitatea de substanță din faza organică prin q, atunci:

$$K_D=\frac{q/v_{\text{org.}}}{(Q-q)/v_{\text{apă}}}$$

în care: v este volumul fiecărei faze. Prin simplificare (în exemplul dat $v_{\text{org}}=v_{\text{apă}}$) se ajunge la:

$$K_D=\frac{q}{Q-q}$$

de unde se obține:

$$Q=\frac{q(1+K_D)}{K_D}$$

Fracțiunea de substanță dizolvată în faza organică, notată prin f_{org}, este dată de:

$$f_{\text{org.}}=\frac{q}{Q}=\frac{q}{q(1+K_D)/K_D}=\frac{K_D}{1+K_D}$$

La fel, $f_{\text{apă}}$ este:

$$f_{\text{apă}}=\frac{Q-q}{Q}=\frac{\{q(1+K_D)/K_D\}-q}{q(1+K_D)/K_D}=1-\left\{\frac{qK_D}{q(1+K_D)}\right\}=\frac{1}{1+K_D}$$

Într-un aparat special, imaginat de Craig, faza mai ușoară (aici faza organică) este trecută din vasul 0 în vasul 1. Se introduce apoi fază organică proaspătă în vasul 0 și faza apoasă proaspătă în vasul 1. După agitarea celor două vase pentru stabilirea echilibrului, rezultă:

$$f_{\text{org},0}=\left(\frac{1}{1+K_D}\right)\cdot\left(\frac{K_D}{1+K_D}\right)$$

Fracțiunea $1/(1+K_D)$ a fost prezentă în stratul apos din vas, după prima atingere de echilibru, așa cum s-a arătat mai înainte; iar fracțiunea $K_D/(1+K_D)$ este cea care a trecut în solventul organic proaspăt. Produsul acestor două fracțiuni va da fracțiunea din cantitatea inițială Q prezentă acum în stratul organic din vasul 0.

De asemenea:

$$f_{\text{apă}_0} = \left(\frac{1}{1+K_D}\right) \cdot \left(\frac{1}{1+K_D}\right)$$

La începutul acestei trepte, fracțiunea $1/(1+K_D)$ a fost prezentă în stratul apos și fracțiunea $1/(1+K_D)$ este cea care rămîne, după echilibrarea cu faza organică.

La fel pentru vasul 1:

$$f_{\text{org.}_1} = \left(\frac{K_D}{1+K_D}\right) \cdot \left(\frac{K_D}{1+K_D}\right) \quad \text{și} \quad f_{\text{apă}_1} = \left(\frac{K_D}{1+K_D}\right) \cdot \left(\frac{1}{1+K_D}\right)$$

În realitate se poate considera, în locul porțiunilor distribuite în cele două faze, toată substanța dizolvată în fiecare vas. Lucrînd așa, în cazul vaselor 0, 1 și 2, va exista:

$$f_0 = \left(\frac{K_D}{1+K_D}\right) + \left(\frac{1}{1+K_D}\right) = 1$$

în care:

$K_D/(1+K_D)$ este fracțiunea corespunzătoare fazei organice;

$1/(1+K_D)$ — fracțiunea corespunzătoare fazei apoase.

Suma fracțiunilor de substanță din cele două faze este egală cu 1 deoarece toată substanța se găsește numai în acest vas.

În treapta a doua, atunci cînd s-a introdus un al doilea vas, va exista:

$$f_0 = \left(\frac{1}{1+K_D}\right) \cdot \left(\frac{K_D}{1+K_D}\right) + \left(\frac{1}{1+K_D}\right) \cdot \left(\frac{1}{1+K_D}\right) = \frac{1}{1+K_D}$$

$$f_1 = \left(\frac{K_D}{1+K_D}\right) \cdot \left(\frac{K_D}{1+K_D}\right) + \left(\frac{K_D}{1+K_D}\right) \cdot \left(\frac{1}{1+K_D}\right) = \frac{K_D}{1+K_D}$$

În cazul acesta, $f_0+f_1=1$, rezultat ce se poate confirma:

$$\frac{1}{1+K_D} + \frac{K_D}{1+K_D} = 1$$

Pentru treapta a treia, atunci cînd s-au făcut două treceri, va fi următoarea situație:

$$f_0 = \left(\frac{1}{1+K_D}\right) \cdot \left(\frac{1}{1+K_D}\right) = \left(\frac{1}{1+K_D}\right)^2$$

$$f_1 = \left(\frac{1}{1+K_D}\right) \cdot \left(\frac{K_D}{1+K_D}\right) + \left(\frac{K_D}{1+K_D}\right) \cdot \left(\frac{1}{1+K_D}\right) = 2\left(\frac{1}{1+K_D}\right) \cdot \left(\frac{K_D}{1+K_D}\right)$$

$$f_2 = \left(\frac{K_D}{1+K_D}\right) \cdot \left(\frac{K_D}{1+K_D}\right) = \left(\frac{K_D}{1+K_D}\right)^2$$

Examinînd aceste fracțiuni se observă că ele fac parte din dezvoltarea binomială:

$$\left(\frac{1}{1+K_D} + \frac{K_D}{1+K_D}\right)^2$$

Pentru un număr de treceri i se poate arăta că, fracțiuni din toată substanța dizolvată, ce se găsesc distribuite în diferitele vase 0, 1, 2, ..., i, sînt date de termenii unei expresii binomiale, de forma:

$$\left(\frac{1}{1+K_D} + \frac{K_D}{1+K_D}\right)^i.$$

Tratarea matematică, de mai sus, a fost efectuată considerînd volumele celor două faze egale. Atunci cînd volumele nu sînt egale (dar aceleași în toate vasele), se poate arăta că, fracțiunile de substanță dizolvată în diferitele vase sînt reprezentate prin termenii unei dezvoltări binomiale, de forma:

$$\left(\frac{1}{1+R} + \frac{R}{1+R}\right)^i$$

în care:

R este egal cu produsul:

$$K_D \cdot \frac{v_{\text{stratului superior}}}{v_{\text{stratului inferior}}}$$

Dacă i nu are valori mici, dezvoltarea binomului este greu de rezolvat

După o serie de treceri succesive, o substanță dizolvată se mișcă prin vasele unui aparat Craig, ca un fel de undă a cărei amplitudine se micșorează treptat. Cu cît numărul vaselor crește, cu atît fracțiunea de substanță dizolvată din vase descrește. Figura 69 arată distribuția teoretică a unei substanțe dizolvate, pentru diferite numere de trecere i, în cazul în care $K_D = 1$ și $v_{org.} = v_{apă}$.

Pentru un anumit număr de treceri, substanțele cu coeficienți de distribuție diferiți, se vor distribui în mod diferit. Figura 70 indică distribuirea teoretică, după 16 treceri, pentru diferite valori ale coeficientului de distribuție.

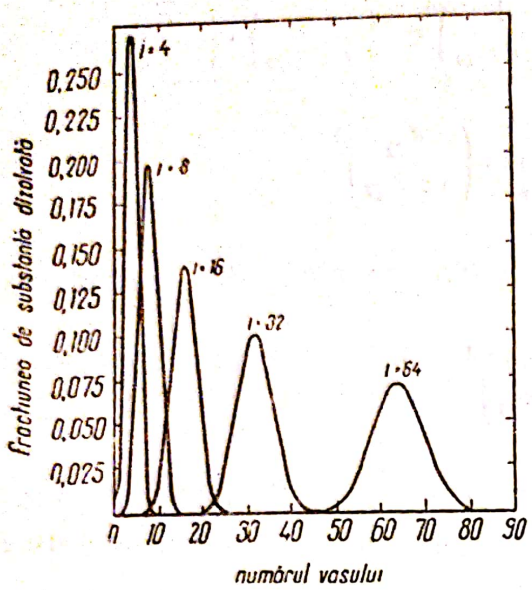


Fig. 69. Distribuția teoretică a unei substanțe dizolvate, pentru diferite numere de trecere i

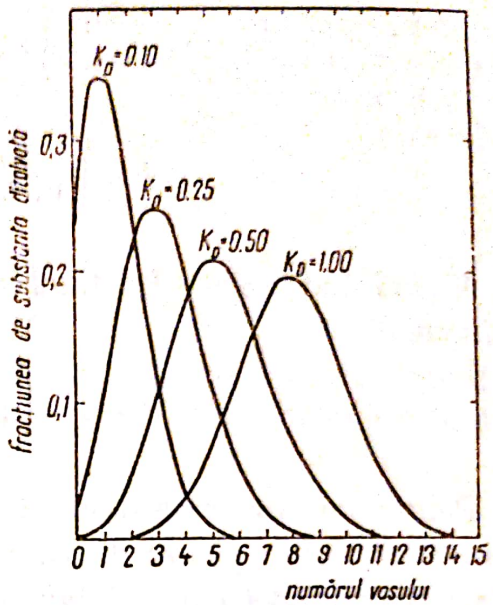


Fig. 70. Distribuția teoretică a unei substanțe dizolvate, pentru diferite valori ale coeficientului de distribuție

Din această figură se poate vedea că substanțele dizolvate cu valori K_D diferite, încep să se separe după un anumit număr de treceri, dar separarea nu este completă. Pentru o separare cantitativă se cere un număr mare de treceri. Odată cu creșterea numărului de treceri, distribuția binomială poate fi aproximată cu o distribuție G a u s s i a n ă (așa cum sînt distribuite erorile întîmplătoare). După valoarea lui $i=50$, se poate aplica, cu o exactitate suficientă, o tratare G a u s s i a n ă pentru descrierea distribuției C r a i g.
Ecuațiile aproximate în acest caz sînt:

$$\gamma_{max.} = \frac{iK_D}{K_D+1}$$

$$f_{max.} = \frac{1}{\sqrt{2\pi iK_D/(1+K_D)^2}}$$

$$f_x = f_{max} \cdot e^{-\left[\frac{x^2}{2iK_D/(1+K_D)^2}\right]}$$

în care:

γ_{max} este numărul vasului (tubului din aparatul Craig) ce conține cantitatea maximă de substanță dizolvată;
f_{max} — fracțiunea de substanță dizolvată în acest vas;
f_x — fracțiunea de substanță dizolvată într-un vas oarecare;
x — numărul de vase existente de la vasul γ pînă la vasul oarecare;
e — baza logaritmilor naturali.

Scanned with OKEN Scanner

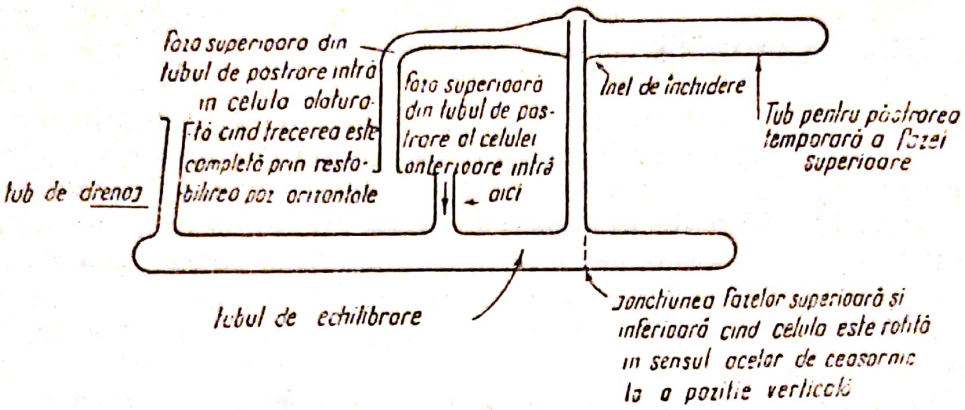


Fig. 71. Celula unui aparat Craig

Această ecuație se poate utiliza și pentru cazul cînd volumele celor două faze nu sînt egale. În acest caz, se înlocuiește K_D prin R (a cărei semnificație este dată mai înainte).

Aparatul de extracție Craig. Pentru un număr mare de treceri (de exemplu 100 sau 1 000), operația manuală cu pîlniile de separare este practic imposibilă. Craig a descoperit atît teoria, cît și aparatul necesar unei astfel de extracții. Aparatul Craig este format din multe celule ca cea prezentată în figura 71.

Deși cercetările erau îndreptate mai ales spre o tehnică de lucru în extracție, bazată pe agitare puternică, Craig a arătat că o trecere ușoară a unui lichid peste altul este mult mai eficace; astfel sînt evitate formarea emulsiilor jenante. Așa cum se vede, în celula din figura 71, cele două lichide sînt echilibrate prin balansarea lentă a aparatului de aproximativ 20 de ori, după care fazele sînt lăsate să se separe. Aparatul este apoi rotit în așa fel, încît celula capătă o poziție verticală, cînd faza superioară este scursă într-un tub, pentru păstrare temporară. După aceea celula este întoarsă la poziția orizontală, cînd faza limpezită este scursă din tubul de păstrare într-un tub de echilibrare a celulei vecine.

O baterie de astfel de celule prinse într-un cadru metalic poate fi agitată și înclinată deodată.

După ce distribuția a fost completă, celulele sînt astfel înclinate, încît lichidul din celule poate fi colectat prin tuburile de drenaj. Dacă experiența are un scop preparativ, atunci soluțiile ce conțin substanța dizolvată sînt evaporate pentru a obține substanța dorită. Pentru scopuri analitice, soluțiile din celule sînt analizate.

Extracția Craig este un model de separare continuă. Faza mai grea rămîne pe loc (este staționară), iar faza ușoară este transportată într-o serie de celule.

Scanned with OKEN Scanner

8.4. Difuzia termică

Procesele de difuzie pot permite efectuarea unor separări care prin alte metode ar prezenta dificultăți sau ar fi imposibil de realizat. În acest caz, separarea se face pe baza faptului că tipuri de molecule diferite, în anumite condiții experimentale, prezintă diferențe în ceea ce privește gradul de difuzie al lor.

Diferitele procese de separare prin difuzie prezintă aspecte specifice care le deosebesc, dar au și trăsături comune. O caracteristică a tuturor acestor metode constă în faptul că toate includ un anumit grad de difuzie al moleculelor în direcția unui anumit gradient.

Separarea prin difuzie termică se bazează pe diferența în ceea ce privește difuzia moleculară în funcție de gradientul de temperatură. Se mai pot utiliza, de asemenea, gradientul de presiune sau gradientul de concentrație.

O altă asemănare a metodelor bazate pe difuzie, constă în ireversibilitatea proceselor. Cele mai întîlnite mijloace de separare se obțin din procese reversibile (distilare) sau parțial reversibile (extracția lichid-lichid, absorbția).

Deoarece procesele de separare prin difuzie sînt dependente de gradul de difuzie, atunci mărimea și forma moleculei prezintă importanță la determinarea tipului și gradului de separare. Sînt cazuri cînd separarea se efectuează, utilizînd membrane capabile să selecteze moleculele pe baza naturii lor chimice.

8.4.1. Tehnica separării prin difuzie termică.

Atunci cînd unei soluții omogene îi este impus un gradient de temperatură se stabilește, în general, în soluție un gradient de concentrație. Fenomenul este cunoscut sub numele de *difuzie termică*. Creierea, în masa de soluție, a unui gradient de concentrație face posibilă utilizarea difuziei termice la realizarea de separări. Separările prin difuzie termică se pot aplica substanțelor în toate cele trei stări de agregare (solidă, lichidă și gazoasă), dar separarea în faza solidă necesită un timp îndelungat de execuție, din cauza unei difuzii foarte lente și de aceea nu se folosește. Pentru scopuri analitice, prezintă importanță procesele de difuzie termică în fază gazoasă și lichidă.

Efectuarea unor astfel de separări necesită utilizarea unor aparate simple. Figura 72 prezintă componentele esențiale ale unei celule orizontale folosită în difuzia termică.

O asemenea celulă este compusă din doi pereți plani așezați paralel, la o distanță mică unul de altul. Peretele cald este situat pe un vîrf ascuțit, pentru a micșora efectele datorite convecției, care ar putea să distrugă gradientul de concentrație. La plasarea soluției în intervalul dintre pereți, anumite molecule migrează către peretele cald, iar altele către

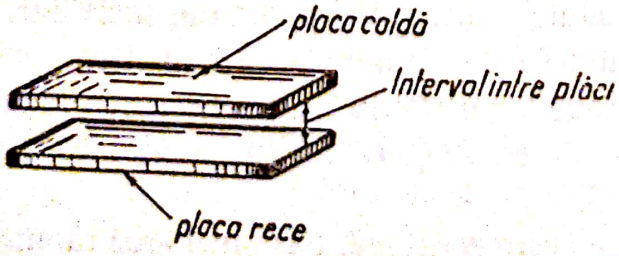


Fig. 72. Celula de difuziune termică orizontală

cel rece. Tipul și gradul de separare atins cu o celulă orizontală depinde de proprietățile soluției.

În difuzia termică, limitele de separare se extind atunci cînd gradientul de concentrație este mai mare. În celula orizontală, gradul de separare este proporțional cu diferența de temperatură dintre pereții celulei.

Eficiența separării prin difuzie termică a crescut atunci cînd difuzia particolelor a fost combinată cu convecția termică. În acest caz se folosește ca utilaj, o coloană termogravitațională (figura 73). Pereții celulei termogravitaționale sînt verticali. Un curent convectiv se ridică de-a lungul peretelui cald și coboară de-a lungul peretelui rece. Prin acest mecanism, moleculele care difuzează către peretele cald sînt transportate în coloană și ajung în rezervorul de la capătul coloanei, unde se vor concentra. Gradul de separare este proporțional cu lungimea coloanei verticale.

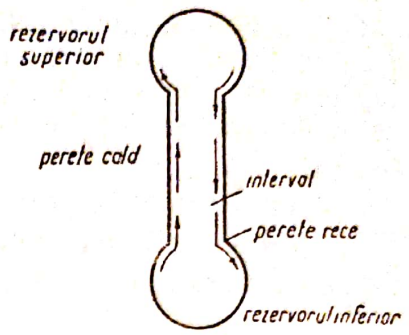


Fig. 73. Coloană termogravitațională

8.4.2. Teorii ce explică difuzia moleculelor.

Au fost emise mai multe teorii care explică direcția de mișcare, într-un proces de difuzie termică, pentru diferite tipuri moleculare. Unele dintre ele au dat o interpretare cinetică acestui fenomen, arătînd că moleculele mai grele tind să difuzeze către peretele cald, iar cele mai ușoare către peretele rece. Alți autori susțin că, separarea este funcție mai degrabă de volumul moleculelor decît de masa moleculară.

Au fost emise, de asemenea, interpretări termodinamice, prin care separarea este un rezultat al diferenței în entropia speciilor moleculare. Așa a fost explicată separarea *orto*-hidrogenului de *para*-hidrogen. Masele acestor două forme sînt identice, diferă însă entropia care este mai mare la *para*-hidrogen decît la *orto*-hidrogen. Moleculele cu entropie mai mare sînt colectate la peretele cald.

O teorie care s-a răspîndit mult, a fost aceea a modelelor colivie. După această teorie, masele moleculare au mai mică importanță la determinarea direcției de separare, decît energia ce se cere pentru ca o moleculă să evadeze în lichid. O formă perfecționată a acestei teorii presupune că, migrarea moleculelor este proporțională cu raportul dintre energia de activare și volumul molar.

8.4.3. Procedee utilizate în difuzie termică.

După modul de alimentare sau golire a utilajului de amestecul ce se analizează, acestea pot fi utilaje acționate static, continuu și intermitent.

În scopul creșterii eficacității separative, de obicei sînt folosite sisteme mai complexe de astfel de utilaje.

Scanned with OKEN Scanner

Cele mai importante aplicații analitice ale difuziei termice s-au realizat în fază lichidă. Așa au fost separate diverse hidrocarburi din amestecuri, datorită faptului că moleculele lor nu interacționează chimic. Fiecare moleculă a unui astfel de amestec acționează independent sub influența gradientului de temperatură.

Metoda de separare prin difuzie termică aduce un ajutor prețios chimiei analitice, prin contribuția sa la purificarea substanțelor și deasemenea, prin transformarea amestecurilor complexe în altele mai simple.

8.5. Electrodepunerea

Așa cum s-a arătat la capitolul „Electrogravimetrie", fiecărui ion îi corespunde un anumit potențial de descompunere. Bazat pe această caracteristică se pot realiza separări cantitative ale unor ioni cu potențiale de descompunere diferite.

8.5.1. Curbe de polarizare.

Curbele ce reprezintă variația potențialului de electrod în funcție de densitatea curentului, așa numitele curbe de polarizare, permit în unele cazuri să se aprecieze procesele care decurg în timpul electrolizei. Dacă în soluție există mai mulți ioni metalici, atunci ordinea lor de depunere se determină în funcție de valoarea potențialelor de descompunere.

Metalele se pot împărți în două grupe, acelea cu afinitate mai mare pentru electroni (cu potențiale normale pozitive) de cît hidrogenul și acelea care au afinitate mai mică pentru electroni (cu potențiale normale negative). Electroliza sărurilor metalelor din prima grupă are loc în mediu acid, cînd alături de depunerea metalului se poate degaja și hidrogen. Mersul electrolizei în aceste soluții depinde de valoarea potențialului de depunere al metalului:

$$E_M = E_0 + \frac{0{,}059}{z} \lg C_M - w_M \text{ la } 25\ ^\circ\text{C}$$

și de valoarea potențialului de degajare al hidrogenului:

$$E_H = 0 + 0{,}059 \lg C_H - w_H$$

în care:

w_M este supratensiunea metalului;
w_H — supratensiunea hidrogenului.

Ordinea de depunere a metalelor se poate stabili mai ușor, folosind reprezentarea grafică a variației lui E_M și E_H în funcție de densitatea curentului. Se disting patru feluri de astfel de curbe (fig. 74).

Scanned with OKEN Scanner

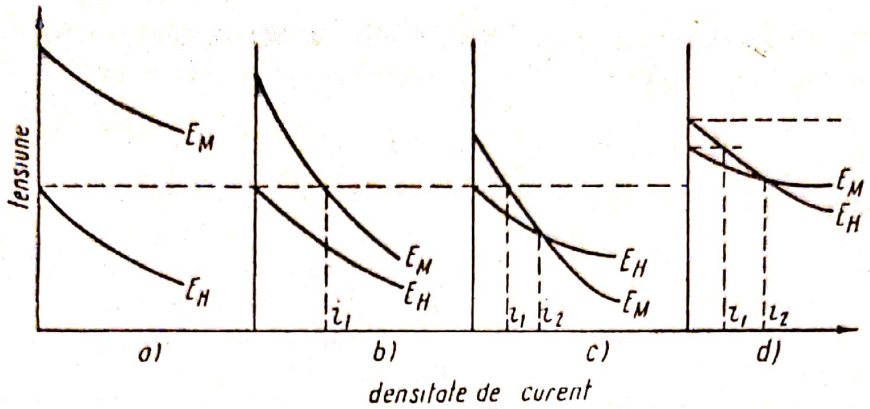


Fig. 74. Curbe de polarizare

Dacă $E_M > E_H$ (fig. 74 *a*), la orice densitate de curent va avea loc numai depunerea metalului; astfel este cazul elementelor așezate în dreapta hidrogenului în seria tensiunilor de polarizare, cum sînt: metalele nobile, cuprul, ș.a.

La densități mici de curent și $E_M > E_H$ (fig. 74 *b*), ca și în primul caz, se depune numai metalul. La creșterea densității de curent pînă la mărimea i_1 potențialul E_M atinge valoarea E_H și deci în soluție se creează condiții pentru degajarea hidrogenului. În acest caz, se produce concomitent degajarea hidrogenului și depunerea metalului, însă depunerea metalului va fi predominantă. Astfel are loc depunerea plumbului, staniului, zincului din soluții acide.

Dacă curbele E_M și E_H se întretaie, atunci pînă la densitatea de curent i_1 va avea loc depunerea exclusivă a metalului; pînă la densitatea de curent i_2 va avea loc degajarea paralelă a hidrogenului și a metalului. La densități mai mari decît i_2 va predomina procesul de degajare al hidrogenului (fig. 74 *c*). Așa are loc depunerea nichelului din soluții acide.

Dacă potențialul de degajare al hidrogenului este mai pozitiv decît potențialul de depunere al metalului (fig. 74 *d*), în acest caz, la electroliză în primul rînd va avea loc degajarea hidrogenului. Începînd cu densitatea de curent i_1, odată cu hidrogenul va începe să se depună și metalul, însă va predomina degajarea hidrogenului și în sfîrșit, începînd cu densitatea de curent i_2, va fi predominantă depunerea metalului. Astfel, se produce electroliza soluțiilor de compuși ale unor metale alcaline și alcalino-pămîntoase.

Curbele care corespund figurii 74 *b* și 74 *c* sînt caracteristice pentru multe metale; la depunerea lor, trebuie să se respecte strict densitatea de curent.

Analog cu aceste cazuri (curbele de polarizare ale unui metal și hidrogenului) se pot construi graficele curbelor de polarizare pentru două metale și stabili astfel succesiunea depunerii lor atunci cînd se face electroliza soluției ce conține un amestec de ioni. Deoarece pentru majoritatea metalelor supratensiunea este mică, la rezolvarea problemelor privitoare la comportarea metalelor la o electroliză simultană se pot folosi potențialele normale de electrod și variația

Scanned with OKEN Scanner

lor în funcție de concentrația metalului în soluție. De exemplu, separarea plumbului și a staniului nu este posibilă pe cale electrolitică deoarece:

$$E_0\,(Pb^{2+}) = -0{,}13\,V \text{ și } E_0\,(Sn^{2+}) = -0{,}14\,V.$$

La electroliza soluțiilor de săruri ale acestor metale, este evident că ambele metale se vor depune împreună.

Prin electroliza soluțiilor se produce o micșorare treptată a concentrației ionilor metalici ce se depun și deci potențialul devine mai negativ. Dacă în soluție există un al doilea ion metalic la care potențialul normal are valoarea apropiată de cea pe care a căpătat-o acum soluția, începe să se depună cel de al doilea metal. La depunerea practic completă a unui metal bivalent, dacă concentrația în ion metalic a scăzut de la $1m$ la $10^{-6}m$, potențialul devine mai negativ cu aproximativ 0,200 V și de aceea două metale bivalente pot fi separate prin electroliză dacă potențialele lor normale diferă cu cel puțin 0,200 V. Pentru ionii monovalenți, potențialul devine cu 0,360 V mai negativ atunci cînd concentrația este redusă de la $1\,m$ la $10^{-6}\,m$.

După valoarea potențialelor normale, metalele care se determină cel mai frecvent pe cale electrolitică se pot împărți în patru grupe, ținîndu-se seama de supratensiunea acestor metale: *grupa metalelor prețioase* (aur, platină, mercur, argint); *grupa cuprului* (cupru, bismut, stibiu, arsen); *grupa plumbului* (plumb, staniu); *grupa zincului* (zinc, nichel, cobalt, cadmiu).

Metalele ce aparțin unor grupe diferite, se separă ușor. În interiorul unei grupe, ionii simpli nu se pot separa prin electroliză și de aceea este necesară complexarea, care distanțează astfel potențialele lor normale. Complexarea și variația *p*H-ului sînt mijloacele cele mai utilizate și care alături de controlul potențialului pot conduce la separări electrolitice.

Analiza cationilor prin electrodepunere s-a dezvoltat continuu, introducîndu-se diferite tehnici de analiză. Merită să fie amintite, pentru importanța lor la separarea unor cationi, electroliza cu catod de mercur și electroliza internă.

8.5.2. Electroliza cu catod de mercur.

Această metodă este utilizată atît pentru determinarea și separarea diferiților ioni ce nu se depun pe electrozi de platină, dar mai ales pentru a reține din soluție cantități însemnate de elemente care stînjenesc, în vederea determinării ulterioare a urmelor de alte elemente.

Pe catodul de mercur se depun metalele care formează ușor amalgame. Din categoria acestor metale fac parte elementele subgrupelor principale ale grupelor I și II din sistemul periodic ca: sodiul, potasiul, bariul și altele. În acest caz electroliza are rolul unui proces secundar, care se folosește pentru separarea ionilor respectivi.

Separarea ionilor pe catodul de mercur este legată de supratensiunea mare a hidrogenului pe mercur, care permite reduceri energice fără degajare mare de hidrogen, precum și de capacitatea metalelor de a forma amalgame. Din amal-

Scanned with OKEN Scanner

gam metalul poate fi recuperat prin distilarea mercurului, sau prin trecerea din nou în soluție printr-o reoxidare a metalului, care poate să se facă la un potențial controlat.

Separările sînt rapide și se pot face cu un aparat clasic, ca cel din figura 75.

La electroliza pe catod de mercur se poate mări considerabil conținutul de metal pe mercur, dar, în acest caz, nu se formează soluții reale de metal în mercur, ci sisteme coloidale. Astfel de exemplu, cu toate că solubilitatea nichelului în mercur este de 10^{-4} %, prin electroliză se poate obține amalgamul care conține pînă la 1,7% Ni în mercur.

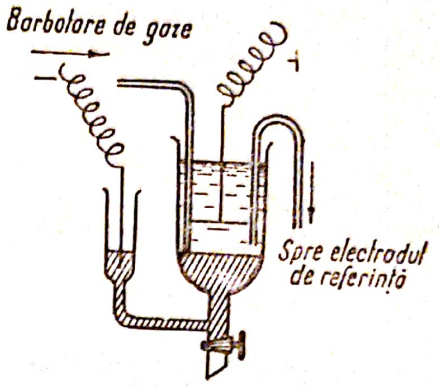


Fig. 75. Electroliza pe catod de mercur

Practic fierul este insolubil în mercur, prin electroliză însă poate să se formeze amalgamul cu un conținut pînă la 0,8% fier.

Fără să se controleze potențialul, se depun astfel, în mediul de acid sulfuric 0,1 n: fierul, cuprul, nichelul, cobaltul, zincul, germaniul, argintul, cadmiul, indiul, staniul, cromul, molibdenul, plumbul, bismutul, seleniul, telurul, osmiul, taliul, mercurul, aurul, platina, iridiul, rodiul, paladiul. Manganul se depune greu. Ruteniul, arseniul și stibiul nu se depun cantitativ. În soluție, rămîn: aluminiul, borul, beriliul, niobiul, wolframul și elementele pămînturilor rare, precum și titanul, zirconiul, toriul, uraniul, vanadiul, plutoniul. Unele din aceste metale sînt reduse. Astfel:

$$Ti\ (IV) \rightarrow Ti\ (III)$$

$$U\ (VI) \rightarrow U\ (III).$$

Selectivitatea crește dacă se controlează potențialul. Se pot realiza în felul acesta un număr mare de separări.

Această metodă electrolitică de separare a unor metale de altele și-a găsit o aplicație largă în analiza tehnică, în special în analiza fierului și a aliajelor de fier. Efectuînd electroliza unei soluții sulfurice de oțel, utilizînd catodul de mercur, se poate separa fierul de alți componenți ai oțelului ca: aluminiul, titanul, vanadiul și alți cîțiva, a căror determinare rapidă și precisă este împiedicată de fier. Componenții menționați rămîn în soluție iar fierul trece sub formă de amalgam în catodul de mercur, ușurînd mult mersul ulterior al analizei.

8.5.3. Electroliza internă.

Deși ideea electodepunerii fără o sursă de curent exterior a fost propusă de către Ullgren în 1868, termenul de *electroliză internă* a fost utilizat prima dată de către Sand, care împreună cu alți colaboratori ai săi propune această metodă analitică.

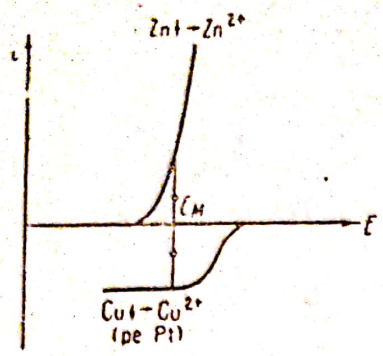


Fig. 76. Depunerea cuprului prin electroliză internă

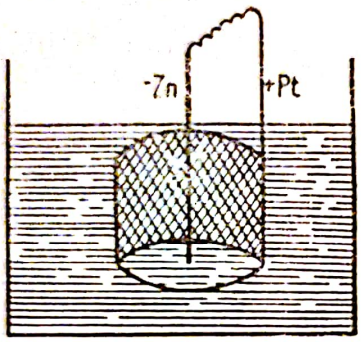


Fig. 77. Aparat pentru electroliză internă

Electroliza internă este un caz particular de electroliză, unde cei doi electrozi fiind scurt-circuitați se produce o reacție de oxidare la unul dintre electrozi și o reacție de reducere la celălalt.

Dacă se cufundă un electrod de platină și un electrod de zinc scurtcircuitați într-o soluție ce conține ioni de cupru (II), se depune cuprul metalic. Curbele $i = f(E)$ sînt reprezentate în figura 76 de unde se vede că între cei doi electrozi apare o tensiune electromotoare E_M, la care cuprul se depune pe platină în timp ce zincul este atacat.

În același mod se mai pot depune urme de stibiu, cobalt și bismut.

Dispozitivul obișnuit pentru electroliza internă este alcătuit dintr-un vas ce conține soluția de analizat în care se introduce un electrod din sită de platină (identic cu catodul descris la analiza electrogravimetrică) și în interiorul acestuia o baghetă de zinc ca în figura 77. Se formează o celulă alcătuită din: zinc/soluția de analiză/platină, în care zincul cu potențialul puternic negativ formează polul negativ și platina cu potențialul pozitiv formează polul pozitiv. Cînd circuitul exterior se închide, zincul se dizolvă și trece în soluție, iar pe platină se depune metalul din soluție care este dislocuit de zinc; metalul din soluție trebuie să aibă potențialul mai puțin negativ decît zincul. Metoda dă rezultate bune la determinarea cantităților mici (impurităților) de metale.

Electroliza internă poate fi realizată în două moduri: se cufundă direct electrozii în soluția de analizat fără a separa spațiul anodic de cel catodic, sau prin separarea celor două spații cu ajutorul unei diafragme. În acest ultim caz, în spațiul catodic se află soluția de analizat, iar în cel anodic un electrolit inert, ales în funcție de ionii analizați.

În principiu, ambele metode de electroliză internă sînt identice ca mod de lucru, însă fiecare din ele are avantajele și dezavantajele sale.

Aparatura pentru electroliza internă fără diafragmă este foarte simplă și depunerea metalului se produce mai repede decît în cazul electrolizei interne cu diafragmă, ceea ce constituie un avantaj al acestei metode. Dezavantajul ei constă în faptul că electroliza trebuie să se efectueze numai la concentrații mici de metal și este necesar să se respecte unele măsuri de precauție.

Electroliza internă cu diafragmă necesită, de regulă, agitarea atît a spațiului anodic cît și a celui catodic, ceea ce complică, într-o oarecare măsură aparatura folosită. Datorită rezistenței mari a diafragmelor, electroliza decurge

la densități mici de curent și depunerea metalului durează mult. Superioritatea acestei metode în comparație cu metoda de electroliză internă fără diafragmă constă în posibilitatea de a lucra cu soluții mai concentrate. Comparînd-o cu metoda obișnuită de electroliză, metoda electrolizei interne prezintă unele avantaje:

— simplitatea instalației;
— nu necesită o sursă de curent continuu;
— posibilitatea de a separa cationii care sînt dificil de separat prin electrogravimetrie;
— lipsa altor procese de oxidare, în afară de dizolvarea anodului, ceea ce simplifică mult procesul de electroliză.

Electroliza internă durează ceva mai mult decît electroliza obișnuită deoarece intensitatea curentului este mică.

8.5.4. Metode de separare

În practică, în majoritatea cazurilor, soluțiile de analiză conțin mai mulți ioni metalici. Doi ioni metalici prezenți în soluție se pot determina prin electroliză numai dacă potențialele lor de descompunere sînt suficient de depărtate. În caz contrar, este necesară o separare cantitativă prealabilă, printr-o metodă chimică adecvată sau, în multe cazuri, o separare cantitativă electrochimică. Procedeele de separare ce vor fi descrise mai jos pot fi utilizate atît în electrogravimetrie, cît și în electroliza internă.

8.5.4.1. Metoda prin reacția mediului.

Această metodă este aplicată atunci cînd soluția cuprinde un ion cu potențial de descompunere pozitiv față de hidrogen (de exemplu cuprul) și unul sau mai mulți ioni cu potențiale negative față de hidrogen (de exemplu nichelul, cobaltul, fierul ș.a.). Prin electroliză se va descărca în primul rînd ionul metalic cu potențialul pozitiv și anume cuprul; pe măsură ce cuprul se depune, concentrația sa în spațiul catodic scade și potențialul crește conform relației lui Nernst apropiindu-se de potențialul de descompunere al hidrogenului. După ce cuprul a fost depus practic complet pe catod, începe să se degaje hidrogenul, împiedicînd în felul acesta depunerea celorlalți ioni metalici; pentru aceasta este însă necesar ca soluția să fie bine acidulată. Descărcarea hidrogenului, care nu lasă urme ponderabile pe catod, servește ca reglator al separării cantitative a metalelor.

8.5.4.2. Metoda prin formare de săruri complexe.

Dacă un ion metalic, respectiv o sare metalică simplă poate fi trecută într-o sare complexă mai mult sau mai puțin disociată, tensiunea de descompunere a sării crește, ca o consecință a micșorării gradului de disociere; în felul acesta,

Scanned with OKEN Scanner

potențialul de descompunere al ionului metalic devine mult mai negativ și în multe cazuri poate fi separat de alți ioni metalici. Dacă se consideră o soluție care conține ioni Cu^{2+} și Sb^{5+}, potențialele de descompunere a acestor ioni sînt atît de apropiate încît este imposibil să fie separate prin electroliză directă, din săruri simple; dacă însă se adaugă soluției acid fluorhidric, se formează complexul $[SbF_6]^-$ puțin disociat, potențialul de descompunere al stibiului devine în felul acesta foarte negativ și cuprul se descarcă singur la catod.

8.5.4.3. Separarea prin potențial controlat.

Principiul metodei constă în depunerea ionului metalic la un potențial constant, apropiat de potențialul său de descompunere făcînd să varieze în timp numai intensitatea curentului, prin intermediul unei rezistențe variabile. Metoda se aplică metalelor ale căror potențiale de descompunere sînt suficient de depărtate.

Se consideră o soluție ce conține doi ioni metalici M_1 și M_2, iar E_{M1} și E_{M2} sînt potențialele lor de descompunere în condițiile electrolizei și anume $E_{M1} < E_{M2}$. Se fixează potențialul catodic la o valoare care să permită depunerea completă a metalului cu potențialul cel mai puțin negativ E_{M1}; cînd depunerea lui M_1 este terminată se aduce potențialul în jurul valorii E_{M2} și se depune cantitativ al doilea metal M_2. Schema dispozitivului de separare este dată în figura 78.

Modul de lucru este următorul: se introduc în vasul de electroliză P cei doi electrozi, un catod de platină și un electrod de referință, cu ajutorul căruia se poate determina în orice moment potențialul catodic. Electrodul de referință este legat cu catodul prin intermediul unui milivoltmetru. Cu ajutorul milivoltmetrului se poate cunoaște potențialul catodic. Se pune în mișcare agitatorul, apoi se variază treptat rezistența variabilă R (care inițial era așezată la minimum) cu ajutorul cursorului C; un anumit curent trece prin vasul de electroliză și, în același timp, se observă o deviație a milivoltmetrului mV. Se mărește intensitatea curentului pînă cînd milivolmetrul indică un potențial catodic apropiat de E_{M1}; nu se dă de la început această valoare, deoarece dacă se lucrează cu intensități mai mici, depunerile sînt aderente.

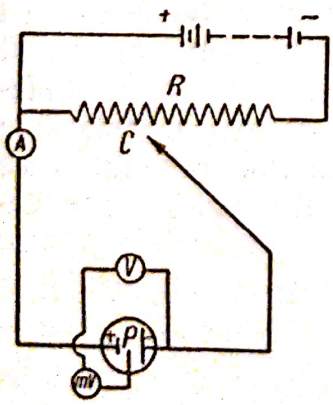


Fig. 78. Schema dispozitivului de separare la potențial controlat

După cîteva minute, potențialul catodic tinde să crească; se limitează însă la o anumită valoare cu ajutorul rezistenței; cînd se observă o cădere de intensitate se mai continuă electroliza aproximativ 10 minute, apoi se oprește, se spală electrodul de platină, se usucă și se cîntărește.

Metalul al doilea se depune în același mod, fixînd potențialul la valoarea E_{M_2}.

Metoda dă rezultate bune în special la analiza rapidă a metalelor albe, la aliajele de plumb, bronzuri, alamă, ș.a.

8.6. Electromigrarea și electroforeza

Electroforeza se referă la mișcarea particolelor coloidale și a ionilor macromoleculari sub influența unui cîmp electric. Comportarea acestor substanțe este similară aceleia a unui cristaloid a cărei migrare într-un cîmp electric, este cunoscută sub numele de *ionoforeză*. Particolele, în funcție de semnul sarcinei electrice, vor migra fie spre catod, fie spre anod. Diferența dintre vitezele de migrare într-un cîmp electric a diverselor particole este utilizată la analiza și separarea substanțelor, dificil de fracționat prin alte metode.

Metodele electroforetice au căpătat o mare aplicabilitate în biologie și medicină, dar sînt metode utile și pentru analizele și separările din domeniul chimiei anorganice și organice. Cu ajutorul electroforezei se pot pune în evidență diferiții constituenți dintr-un amestec, datorită diferenței de mobilitate.

Electroforeza ce are ca suport un lichid este o aplicație directă a electrochimiei.

O răspîndire largă a căpătat însă metoda electroforetică, atunci cînd s-a folosit un suport stabilizat.

8.6.1. Teoria electromigrării.

Viteza electroforetică a particolelor coloidale este condusă după aceleași legi ca și pentru ioni în soluție, de aceea pentru înțelegerea factorilor de care depinde această viteză (fie cu suport lichid, fie în medii stabilizate) este necesar să se ia în considerare toate fenomenele existente și provocate de influența unui cîmp electric asupra unei particole cu sarcină. Viteza de migrare a unei astfel de particole, în soutie, depinde (la temperatură constantă) de distanța dintre electrozi și de tensiunea aplicată la electrozi, adică de două mărimi care la rîndul lor sînt dependente de forma și dimensiunile aparatului, precum și de caracteristicile curentului. De aceea s-a introdus în locul vitezei o altă mărime denumită *mobilitate*, care este viteza unei particole încărcate electric, la tensiunea de 1 V, pe distanța de 1 cm. Dimensiunile mobilității sînt cm/sec/V/cm=cm²/V. sec, iar semnul este același ca și al sarcinii electrice a particolei. V/cm este gradientul de potențial.

Deși, într-un anumit mediu, mobilitatea este o proprietate caracteristică a particolei; în general ea variază cu compoziția soluției. Mobilitatea poate depinde de *p*H-ul și tăria ionică a soluției, și în multe cazuri și de natura electrolitului suport. O înțelegere a acestei comportări se va realiza prin stabilirea unei relații teoretice între mobilitate și diferiți parametri moleculari, cum sînt sarcina electrică și coeficentul de frecare, și de asemenea prin elucidarea dependenței acestor parametri de compoziția mediului suport.

În electroforeză, mobilitatea particolelor se numește *mobilitate electroforetică*.

Pentru a se da o interpretare teoretică a mobilității electroforetice se va considera o particolă izolată, cu sarcina z, suspendată într-un mediu izolator.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă se aplică un cîmp electric uniform, de intensitate H, acesta va exercita o forță zH asupra particolei. Particola ar avea deci, sub influența acestei forțe, o mișcare uniform accelerată. Forței electrice i se opune însă forța de frecare, creată de vîscozitatea mediului ambiant, care după un anumit timp face ca particola să aibă o mișcare cu viteză constantă v, dată de relația:

$$zH = fv$$

sau

$$v = \frac{zH}{f} \tag{1}$$

în care:

f este coeficientul de frecare al particolei.

Coeficientul de frecare poate fi obținut din coeficientul de difuzie D, utilizînd relația lui Einstein:

$$D = \frac{kT}{f} \tag{2}$$

în care:

k este constanta lui Boltzmann;

T — temperatura absolută.

Mobilitatea electroforetică u, pentru o particolă de o formă arbitrară, este dată de relația:

$$u = \frac{v}{H} = \frac{z}{f} = \frac{zD}{kT}. \tag{3}$$

Dacă particola este o sferă cu rază a, coeficientul de frecare, dat de legea lui Stokes, este egal cu $6\pi\eta a$, în care η este coeficientul de vîscozitate al mediului. Deoarece raza particolei este necunoscută, s-a căutat să se elimine raza prin introducerea potențialului de la suprafața sferei φ_0, care este egal cu $z/\varepsilon a$, în care:

ε este constanta dielectrică a mediului.

Mobilitatea particolei-sferă este dată de relația:

$$u = \frac{\varepsilon \varphi_0}{6\pi\eta} \tag{4}$$

Cu toate că, ultima ecuație nu este aplicabilă în experimentele electroforetice cu particole mari, ea se utilizează pentru aflarea factorilor ce determină mobilitatea în asemenea soluții.

Debye și Hückel au considerat migrarea particolelor cu sarcină, printr-un mediu electric conductiv (un electrolit). În acest caz, forțele electrostatice ce se creiază între sarcina particolei și ionii electrolitului conduc la apariția unui strat dublu electric difuz, în jurul particolei. Prezența acestei atmosfere ionice alterează situația existentă anterior, din trei cauze:

Scanned with OKEN Scanner

— atmosfera ionică micșorează valoarea potențialului la suprafața particolei ;

— cîmpul aplicat acționează și asupra ionilor din stratul dublu electric. Deoarece sarcina ionului din stratul dublu electric este opusă ca semn sarcinii particolei, forța exercitată de cîmpul electric asupra acestui ion îi va imprima o mișcare în direcție opusă mișcării particolei ; în felul acesta, scade viteza de migrare a particolei. Acest efect este cunoscut ca *frecare electroforetică*, fiindcă acționează ca un efect de mărire a vîscozității.

— Acțiunea curenților de mișcare a lichidului și a curentului electric, care contribuie la aducerea și îndepărtarea de ioni noi în jurul particolei. Această schimbare de ioni deformează simetria sferică a atmosferei ionice din cauză că ionii din apropierea particolei au nevoie de un anumit timp pentru distribuirea lor în jurul particolei.

În rezumat, stratul dublu electric va îngreuna mișcarea particolei. Producerea unui strat dublu electric asimetric este cunoscut sub numele de *efect de relaxare* al stratului dublu. Acest efect de relaxare conduce la o întîrziere a forței electrostatice ceea ce face să scadă viteza particolei.

H ü c k e l consideră electromigrarea unei sfere într-un mediu ce conduce curentul electric. Admițînd un potențial aplicat ce nu este deranjat de prezența particolei care migrează și un efect de relaxare al atmosferei ionice neglijabil, expresia mobilității va fi :

$$u = \frac{e\zeta}{6\pi\eta} \tag{5}$$

În acest caz, mobilitatea este determinată de potențialul ζ (zeta), care este potențialul suprafeței agregatului format și nu potențialul suprafeței particolei. Deosebirea dintre agregat și particolă este mare, deoarece agregatul presupune o particolă la care s-a aderat și alți componenți ai soluției ca de exemplu apa, și în felul acesta particola nu se mai mișcă liber, la aplicarea unui cîmp electric sau la mișcarea lichidului. Potențialul ζ este determinat de sarcina de pe suprafața agregatului. Această sarcină nu este necesar să fie identică cu sarcina totală a particolei deoarece unii dintre ionii din atmosfera ionică pot fi prezenți în partea interioară a agregatului ; în felul acesta, se reduce sarcina electroforetică efectivă.

Presupunerea lui H ü c k e l, prin care potențialul aplicat este neturburat de prezența particolei care migrează, rămîne valabilă numai atunci cînd conductanța particolei este aceiași cu cea a mediului, sau cînd particola este atît de mică încît nu deranjează apreciabil cîmpul electric extern, ce apare în regiunea dublului strat. În ecuația de mai sus, particola este considerată o sferă foarte mică sau o sferă de o anumită mărime (dacă conductanța sferei este aceiași cu a mediului). În cele mai multe cazuri întîlnite în practică, particola care migrează poate fi considerată că nu conduce curentul. Ecuația H ü c k e l nu are o aplicabilitate generală și de aceea diverși autori au propus relații mai complicate (în care s-au introdus și alți parametri) pentru exprimarea mobilității electroforetice. Printre factorii care influențează mobilitatea electroforetică a unei particole mai pot fi citați, numărul grupărilor acide sau bazice

din moleculă, mărimea și forma moleculei, precum și compoziția mediului suport Teoretic, variațiile în mobilitatea unei particole, ca rezultat al schimbării pH-ului și tipului de electrolit suport, la tărie ionică constantă, pot fi interpretate ca un efect al acestor parametri asupra sarcinii și coeficientului de frecare al particolei.

Utilizarea combinată a electroforezei și a metodei hidrodinamice (ultracentrifugarea sau măsurători de vîscozitate) servește la evaluarea importanței modificărilor în ceea ce privește sarcina și coeficientul de frecare odată cu schimbarea electrolitului suport. Teoria, de asemenea, prezice că mobilitatea se micșorează la creșterea tăriei ionice.

S-a încercat și alte modele, în afară de cel sferic, pentru calcularea sarcinilor electroforetice, ca de exemplu modelul cilindric care nu a îmbunătățit prea mult situația (adică nu a făcut să crească concordanța dintre teorie și practică). Teoria electromigrării pornind de la particolele elipsoidale a condus la o concordanță mai bună între teorie și datele experimentale.

8.6.2. Electroforeza în medii nestabilizate (electroforeza în frontiere).

Electroforeza în frontiere, spre deosebire de *electroforeza în zone* (care se face într-un mediu inert solid, ca de exemplu hîrtia) este o metodă veche și foarte bună pentru determinarea mobilității electroforetice a particolelor cu masă moleculară mare, cît și pentru analiza cantitativă a diverselor amestecuri. Nu se poate aplica pentru studiul particolelor cu masă moleculară mică și nu permite o separare preparativă a constituenților.

Principiul metodei.

Pentru a se înțelege în ce constă această metodă se va considera electroforeza unei soluții ce conține macroparticole cu sarcină (soluție coloidală). Dacă soluția coloidală este separată printr-o limită netă de o soluție a unui electrolit cu aceiași conductibilitate, în condiții experimentale corespunzătoare, particolele cu aceiași mobilitate se deplasează sub acțiunea cîmpului electric, formînd un front net; viteza de migrare se poate măsura cu ajutorul unei instalații optice speciale. Astfel, diferitele părți ale sistemului cu potențiale zeta diferite se separă unele de altele și pot fi puse în evidență sau chiar izolate, fără a schimba radical compoziția sistemului. Aceste măsurători electroforetice au deosebită importanță la studiul coloizilor, deoarece stabilitatea acestora depinde de potențialul lor zeta. Sarcina suprafeței particolelor coloidale este un factor important al stabilității lor. Acțiunea electroliților asupra stabilității soluțiilor coloidale se bazează, în mare măsură, pe schimbarea potențialului zeta și la așa numitul *punct izoelectric*, corespunzător valorii $\zeta=0$, stabilitatea este minimă.

Pentru efectuarea electroforezelor în frontiere se utilizează diverse dispozitive dintre care se citează ca cel mai mult folosit, aparatul *Tiselius*.

Scanned with OKEN Scanner

Aparatură

O celulă electroforetică simplă este compusă dintr-un tub în formă de U, la care se pot atașa doi electrozi. Considerînd electroforeza unui amestec de proteine, atunci cînd pot fi evitați curenții de convecție și atunci cînd umplerea celulei se face cu grijă se poate realiza o suprafață netă de separare între soluția proteică și un tampon ce servește drept electrolit suport (fig. 79 *a*).

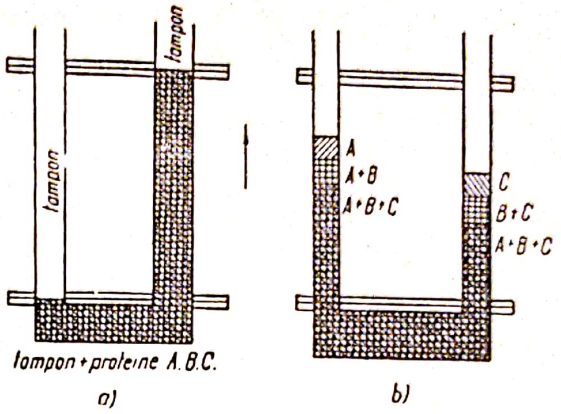


Fig. 79. Electroforeza liberă a unui amestec de proteine

Prin aplicarea unei diferențe de potențial între cei doi electrozi puși în legătură cu soluția din cele două ramuri ale tubului în U, se vor deplasa particolele, formîndu-se limite (frontiere) definite, datorită mobilității diferite a particolelor (fig. 79 *b*). În realitate, limitele de separare nu sînt plane matematice, cum s-ar înțelege din figură, dar trecerea dintr-o fază omogenă în alta, are o înălțime definită.

Interpretarea rezultatelor.

Cu ajutorul unor dispozitive (de obicei optice) atașate la aparatul propriu-zis se pot obține curbele experimentale. Interpretarea acestor curbe permite o analiză calitativă a amestecului examinat, precum și determinarea concentrațiilor relative și absolute ale diferiților constituenți. De asemenea, se pot calcula mobilitățile electroforetice ale constituenților.

Determinarea concentrațiilor relative. Curba experimentală reprezintă de fapt, variația indicelui de refracție în celula electroforetică. Se cunoaște următoarea relație dintre indicele de refracție și concentrație:

$$n_1 - n_0 = kC_0 \qquad (6)$$

în care:

n_1 este indicele de refracție al soluției analizate;
n_0 — indicele de refracție al tamponului;
k — refringența specifică;
C_0 — concentrația inițială a constituentului analizat.

Variația indicelui de refracție este proporțională deci, cu concentrația și cu refringența specifică a diferiților constituenți.

În cazul unui amestec de proteine, refringența specifică este practic egală pentru toți constituenții amestecului, așa că, suprafața cuprinsă între linia de bază O și curba corespunzătoare fiecărui gradient al indicelui de refracție este direct proporțională cu concentrația constituentului analizat (fig. 80 *a*).

Scanned with OKEN Scanner

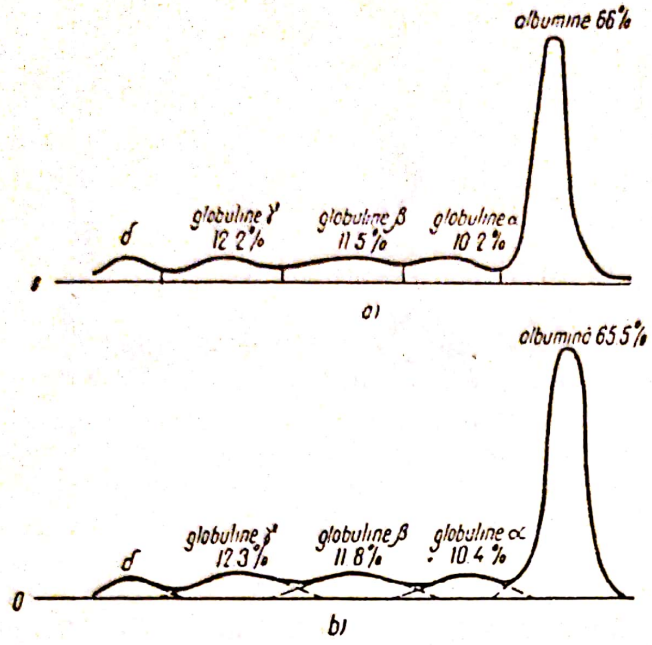


Fig. 80. Curba electroforetică a unui amestec de proteine:
a — determinarea suprafeței prin metoda verticalelor;
b — descompunerea unei curbe experimentale în curbe elementare.

Pentru a cunoaște concentrațiile relative (procentele) este suficient să se raporteze suprafața fiecăreia dintre aceste curbe la suprafața totală.

Evaluarea suprafețelor din diagramele de electroforeză se poate face în două feluri.

În unele cazuri este posibil să se obțină valori satisfăcătoare' coborînd perpendiculare din minimele curbei la linia de bază ca în figura 80 *a*. Atunci cînd separarea constituenților s-a făcut aproape complet, rezultatul obținut prin această metodă este identic cu cel obținut printr-o metodă mai exactă, dar mai greoaie. Această ultimă metodă constă în prelungirea, prin extrapolare, a curbelor experimentale pînă la linia de bază (fig. 80 *b*). Din analiza acestor procedee, în cazul de față, procentele respective sînt foarte apropiate.

Determinarea concentrațiilor absolute. În cele mai multe cazuri, este suficient să se cunoască concentrația relativă a diferiților constituenți dintr-un amestec, dar uneori este necesar să se știe concentrația absolută în constituenți. Pentru aceasta se utilizează tot curba experimentală. Printr-o etalonare prealabilă a aparatului se determină valoarea diferiților parametrii corespunzători aparatului și se aplică apoi pentru determinare o relație între concentrație, parametrii aparatului și suprafața cuprinsă între curba experimentală și linia de bază. Pentru un anumit aparat, parametrii respectivi rămîn constanți și relația se reduce la forma:

$$C = k\int y\,dx \qquad (7)$$

în care:

C este concentrația constituentului analizat;
k — refringența specifică;
$y\,dx$ — suprafața cuprinsă între linia de bază și curba experimentală.

Refringența specifică se poate afla odată pentru toate determinările, utilizînd o soluție de concentrație cunoscută în constituenții analizați.

Calcularea mobilităților electroforetice. Analiza completă a unui amestec implică nu numai determinarea exactă a numărului de constituenți, ci și

identificarea lor ceea ce se poate realiza prin determinarea mobilităților electroforetice.

Mobilitățile electroforetice se calculează prin măsurarea deplasării fiecărui constituent, cunoscînd în același timp durata experienței și valoarea gradientului de potențial din celulă. Deplasarea se măsoară ușor, prin abscisa vîrfului fiecărei curbe elementare raportată la punctul zero (poziția meniscului inițial). Durata experienței se poate măsura. Dacă se mai cunoaște și valoarea gradientului de potențial, atunci mobilitatea fiecărui constituent este dată de expresia următoare:

$$u = \frac{d \cdot s \cdot \varkappa}{I \cdot t} \qquad (8)$$

în care:

u este mobilitate electroforetică, în $cm^2/V.\ sec$;
d — distanța parcursă, în cm;
s — secțiunea tubului în care se face analiza, în cm^2;
$\varkappa$ — conductibilitatea specifică a soluției, în $1/\Omega.\ cm$;
I — intensitatea curentului, în amperi;
t — timpul de lucru, în sec.

Aplicații

Exemplele date s-au referit la analiza sistemelor coloidale; totuși metoda electroforezei în frontiere poate fi aplicată și la analiza amestecurilor de substanțe cu mase moleculare mici, ca acizii și bazele slabe organice, cu condiția ca în amestecurile respective, constituenții să prezinte mobilități diferite. În cazul substanțelor cu mase moleculare mici, abaterile de la idealitate (spre deosebire de proteine) sînt exagerat de mari.

Se pot da multe exemple de astfel de separări, ca: separarea aminoacizilor, peptidelor, a unor acizi organici (acidul glutamic de acidul aspartic) ș.a.

Prin această metodă s-au adus, de asemenea, informații prețioase în ceea ce privesc diversele modificări pe care le pot suferi proteinele sub influența unor agenți cum sînt: acizii, detergenții, încălzirea, precum și schimbările chimice induse în molecula proteinelor prin acțiune enzimatică ș.a.

Electroforeza în frontiere se utilizează și în scop preparativ, la fracționarea amestecurilor complexe. Fracțiunile rezultate sînt foarte mici, ceea ce numai în anumite cazuri pot permite o analiză completă a lor.

8.6.3. Electroforeza prin convecție.

În anul 1941, Kirkwood propune o nouă metodă de fracționare a proteinelor în soluție, prin utilizarea transportului electroforetic combinat cu transportul convectiv al constituenților.

Electroforeza prin convecție se bazează pe același principiu utilizat într-o coloană de fracționare prin difuzie termică, cu deosebirea că, transportul vertical

Scanned with OKEN Scanner

realizat prin convecție (a se vedea coloana de difuzie termică) este determinat de un transport electroforetic orizontal și nu prin difuzie termică; este deci un sistem combinat de convecție și electromigrare.

Eficacitatea acestei metode a fost dovedită la separarea și purificarea proteinelor (fracționarea α-globulinei, antiserurilor ș.a.).

8.6.4. Separări electrogravitaționale.

Pentru separarea de electroliți s-a propus metoda electrogravitațională care împreună cu metoda electroforezei prin convecție s-au utilizat la separarea de ioni macromoleculari.

Metoda se bazează pe combinarea electrolizei, electromigrării și convecției în coloană verticală. Soluția ce se analizează (de exemplu o clorură a unui ion metalic de forma MCl) se găsește la partea de jos a unui tub la care se atașează electrozi de Ag/AgCl. Se trece un curent la o tensiune mică și apar următoarele reacții la electrozi:

$$\text{Catod}: \quad AgCl + e^- \longrightarrow Ag + Cl^-$$

$$\text{Anod}: \quad Ag + Cl^- \longrightarrow AgCl + e^-$$

Combinarea acestor reacții de la electrod cu electromigrarea ionilor de-a curmezișul tubului conduce la un gradient de concentrație, avînd ca rezultat îmbogățirea în MCl în spațiul catodic și sărăcirea în MCl în spațiul anodic. Apare astfel, un gradient de densitate care va determina o circulație convectivă verticală, iar rezultatul va fi transportul clorurii MCl în partea inferioară a celulei.

Pe baza diferențelor de mobilitate se poate separa în acest fel un amestec de doi sau mai mulți cationi, cum s-a demonstrat în cazul fracționării amestecurilor de NaCl și HCl. Deoarece în procesul de electroliză numai AgCl este electrolizat și reacțiile la cei doi electrozi au loc exact în sens invers, soluția nu se va schimba în timpul electrolizei nici calitativ, nici cantitativ. Prin urmare, atunci cînd materialul activ al electrodului AgCl este consumat, nu se face altceva decît să se inverseze curentul electric pentru ca procesul să înceapă din nou. Cu toate că, datorită acestei inversări de curent va lua naștere un nou curent de convecție, contrar primului, electrolitul se va separa tot în partea de jos a celulei.

Metoda a fost utilizată la desalinizarea continuă a apei.

8.6.5. Electroforeza în medii stabilizate (electroforeza în zone).

După cum s-a văzut, electroforeza în frontiere este o tehnică foarte bună pentru determinarea mobilității electroforetice a substanțelor cu masă moleculară mare și pentru analiza cantitativă a constituenților amestecurilor proteice. Prezintă totuși două inconveniente mari:

Scanned with OKEN Scanner

— nu se poate adapta decît rareori la studiul amestecurilor de substanțe cu masă moleculară mică ;

— nu poate fi utilizată decît în scop analitic, nu și în scop preparativ, deoarece nu permite izolarea decît a unui constituent cu o mișcare lentă de un alt constituent cu viteză mare de migrare.

Aceste dezavantaje au făcut ca interesul experimentatorilor să se îndrepte asupra electroforezei în *medii stabilizate* (*electroforeza în zone*).

Ideia de a utiliza diverse geluri pentru a stabiliza frontierele în cursul migrării electroforetice este de altfel foarte veche. Astfel, L o d g e în 1860 și M a s s o n în 1899 studiază numerele de transport ale ionilor minerali într-o masă de gelatină impregnată cu electrolit. Apoi, lucrările lui F i e l d și T e a q u e (1907) au pus în evidență migrarea sub influența cîmpului electric, a toxinei și a anatoxinei difterice într-un tub umplut cu gel de geloză.

Principiul metodei.

Pentru a explica principiul metodei electroforetice în zone se va porni prin considerarea unei electroforeze ideale a unei soluții ce conține particole încărcate electric și care posedă aceiași mobilitate electroforetică. Se utilizează drept suport agar-agar. Astfel, se introduce într-o coloană de electroforeză soluția tamponată a particolelor peste un mediu suport amestecat cu un tampon. La început, cînd nu s-a aplicat un cîmp electric, zona inițială se va dezvolta cu timpul datorită difuziei libere a particolelor (fig. 81 *a*).

Aplicarea unui cîmp electric va conduce la o difuzie forțată, care constă dintr-un transport al zonei ce difuzează de-a lungul coloanei de electroforeză cu un anumit grad, care este dat de mobilitatea electroforetică a particulelor (fig. 81 *b*). Dacă soluția conține două sau mai multe specii de particole, cu mobilități electroforetice diferite, atunci la aplicarea cîmpului electric, zona inițială va fi rezolvată într-un număr corespunzător de zone mobile ideale (fig. 81 *c*).

Suprafața de sub fiecare vîrf din reprezentarea lui x (înălțimea coloanei de electroforeză măsurată în raport cu limita inițială luată ca zero) funcție de concentrație, este proporțională cu concentrația speciilor ionice respective, iar gradul de migrare al unei zone date este o măsură a mobilității electroforetice a constituentului corespunzător acelei zone. Izolarea constituenților poate fi realizată prin eluarea (dizolvarea cu un dizolvant sau amestecuri convenabile de dizolvanți) zonelor separate de pe suport.

Electroforeza, în cazurile reale, prezintă unele abateri față de cazul ideal. Comparînd gradul de dezvoltare (întindere) al zonelor în timpul electroforezei pe geluri de agar-agar, pentru cazul teoretic și pentru cel experimental, s-a găsit că, în general dezvoltarea

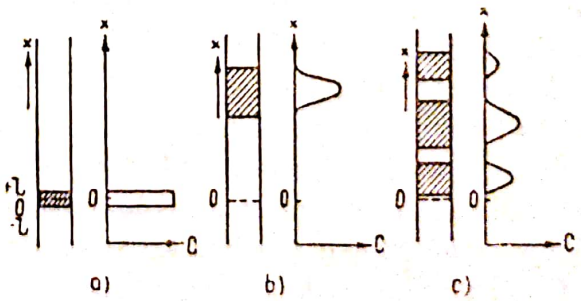


Fig. 81. Reprezentarea schematică a electroforezei în zone pe un mediu suport

zonelor este mult mai mare în realitate decît cea prezisă teoretic. Aceste devieri s-ar putea atribui efectelor temperaturii şi imperfecţiunilor din zona iniţială, deoarece există practic o reţinere reversibilă a mai multor substanţe pe suport agar-agar.

Un alt factor care face ca rezultatele experimentale să conţină abateri este şi fenomenul de adsorbţie. În cazul unei substanţe adsorbite pe un mediu suport, raportul de migrare într-un cîmp electric este mai mic decît cel aşteptat pe baza mobilităţii electroforetice libere. Această diferenţă devine un factor important la utilizarea zonelor electroforetice pentru identificarea constituenţilor dintr-un amestec. Printre complicaţiile aduse prin fenomenul de adsorbţie se mai numără şi neuniformitatea mediului. De exemplu, hîrtia de filtru (folosită ca mediu stabilizat) nu are o suprafaţă a secţiunii transversale suficient de uniformă pentru a asigura un grad de migrare al zonei, constant. Se mai poate adăuga o serie de alţi factori ce influenţează migrarea zonei.

Referitor la utilizarea hîrtiei de filtru ca mediu suport s-au cercetat o serie de parametrii care conduc la modificarea gradului de migrare, aducîndu-se şi corecţiile necesare. Ca un factor de mare importanţă ce complică electroforeza, în acest caz, este *electroosmoza* (curgerea de electrolit sub influenţa unei tensiuni electrice) tamponului prin hîrtie. La valorile de *p*H, utilizate în general la analiza proteinelor, prin electroforeza pe hîrtie, pereţii porilor hîrtiei conferă o sarcină mică negativă faţă de tampon. Deoarece aceşti pereţi sînt ficşi (au o poziţie staţionară) neputîndu-se deplasa spre anod, soluţia tampon în raport cu hîrtia va fi pozitivă şi se va îndrepta spre anod.

Aparatura şi procedeele de lucru.

Pentru efectuarea electroforezei în medii stabilizate s-au confecţionat foarte multe aparate care totuşi nu diferă prea mult între ele. Ca medii suport au fost utilizate pulberea de sticlă, vata de sticlă, asbestul, silicagelul, agar-agarul, pulberea de amidon, cazeina, alumina, celuloza, hîrtia de filtru ş.a.

Principiul de funcţionare a unui aparat de electroforeză pe hîrtie. În mod schematic, un asemenea aparat constă din două lăcaşuri unde se găsesc electrozii (fire lungi de platină, înfăşurate pe un suport izolator) şi un suport pentru benzile de hîrtie de filtru. Fiecare dintru cele două extremităţi ale benzii de hîrtie este cufundată în lăcaşurile cu electrozi, care conţin acelaşi tampon cu care a fost impregnată hîrtia. Lăcaşul de electrod este împărţit în două compartimente care comunică între ele; într-unul se află cufundat capătul benzii de hîrtie, iar în celălalt electrodul. Această împărţire are drept scop evitarea contactului dintre produşii de reacţie de la electrod cu banda de hîrtie.

Se depune, cu o pipetă calibrată, în diverse puncte situate pe aceiaşi linie, paralelă cu lăţimea benzii, un volum mic din soluţia ce se analizează. Se acoperă cu un capac pentru a se reduce la maximum evaporarea dizolvantului.

După un timp suficient de electroforeză, banda de hîrtie este uscată într-o etuvă; se face apoi identificarea constituenţilor din amestec. Localizarea zonelor, după ce a avut loc separarea electroforetică, se poate realiza printr-o

reacție de culoare cu un reactiv specific, sau cu trasori radioactivi, ori prin fluorescență.

Pentru măsurători cantitative există de asemenea mai multe posibilități. Una dintre acestea se bazează pe tăierea în segmente a hîrtiei, fiecare segment conținînd un constituent sau un compus al constituentului. Se eluează apoi fiecare segment cu un dizolvant potrivit, iar dacă soluția obținută este colorată, se poate face o determinare fotometrică.

Metodele directe pentru măsurarea cantităților de constituenți sînt mai utilizate decît cele prin eluție. În aceste metode, banda de hîrtie este făcută transparentă cu un agent oarecare (amestec de ulei mineral și α-bromo-naftalină) și apoi exploarată într-un densimetru de transmisie.

Se pot, de asemenea, trasa curbe electroforetice ca și în cazul electroforezei în frontiere. Din reprezentarea grafică respectivă se calculează cantitatea care este proporțională cu suprafețele de sub curbe.

Aplicații.

Electroforeza în zone și-a găsit un număr mare de aplicații la analiza și separarea macromoleculelor, cum sînt: antibioticele, enzimele, acizii nucleici, lipoproteinele, acizii polizaharici; a substanțelor organice cu mase moleculare mici ca: peptidele, aminoacizii, acizii oxicarboxilici, pigmenții, precum și a ionilor anorganici, în special cei proveniți de la elementele pămînturilor rare.

În cele ce urmează, vor fi prezentate sumar cîteva considerații generale în legătură cu separarea electroforetică a substanțelor anorganice.

Mobilitatea ionilor anorganici diferă de la ion la ion. Din acest punct de vedere, toți ionii pot fi împărțiți în două grupe:

— ioni care migrează repede;

— ioni care migrează încet sau nu migrează de loc (rămîn la start).

Asupra vitezei de migrare a ionilor metalici influențează mai mulți factori ca: mărimea picăturii, natura și concentrația electrolitului purtător (inert), tratarea și umiditatea hîrtiei, temperatura, voltajul aplicat ș.a. Dintre aceștia, un rol important îl are natura și concentrația electrolitului suport. Dacă se cunosc vitezele de migrare ale ionilor, în anumite condiții, se pot realiza separări. De exemplu, pe suport agar-agar au fost separați anionii J^- de CNS^- și J^- de Cl^-; precum și amestecuri binare de ioni ai metalelor alcalino-pămîntoase; ioni ai metalelor din grupa pămînturilor rare ș.a.

Pentru separarea ionilor anorganici a fost utilizată mult electroliza pe hîrtie, ca de exemplu: separarea completă și determinarea cantitativă a ionilor Ca^{2+} și PO_4^{3-}, precum și a ionilor Ag^+ și CrO_4^{2-}.

Eficacitatea separării electroforetice a fost mărită prin întrebuințarea formării complecșilor, ce pot schimba sarcina ionului. Se cere ca stabilitatea complecșilor să fie mare sau ca restabilirea echilibrului să se facă destul de repede. Drept liganzi sînt utilizați atît electroliții anorganici, cît și electroliții organici

Electroliți anorganici. Un ion al unui metal greu (M^{2+}) poate forma un complex încărcat negativ, de exemplu cu HCl (ce servește de electrolit). Acest complex, care ar putea fi $[MCl_4]^{2-}$ migrează la anod și în felul acesta ionul metalic poate fi separat de un altul care nu formează un asemenea complex. Astfel, în mediu de acid clorhidric, Hg (II) și Bi (III) formează complecși anionici, pe cînd Cd (II) poate forma atît complecși cationici, cît și complecși anionici (în funcție de concentrația în acid clorhidric), iar Cu (II) migrează la catod, prin formarea complexului $[CuCl]^{+}$, chiar la concentrații mari de acid clorhidric.

Migrarea ionilor metalici în soluție ce conține ionul sulfat, prezintă interes, atît prin posibilitatea lor de separare, cît și prin posibilitatea de a studia fenomenul de complexare cu acest anion.

Cationii hexaaquorodiu (III) și hexaaquocrom (III) în soluție de acid sulfuric diluat se deplasează spre catod, iar în soluții concentrate de sulfați alcalini se deplasează spre anod.

Separarea amestecurilor lantan-ytriu, scandiu-lantan, scandiu-ytriu se poate realiza în soluție de sulfat de sodiu *m*/2 și în soluție de acid sulfuric *n*/10.

În soluție ce conține ioni sulfat, se observă o comportare anionică pentru ionii de uranil, de toriu tetravalent, de molibden hexavalent, de titan tetravalent, de bismut trivalent.

De asemenea, s-au obținut ușor complecși ai ionilor metalici, utilizînd ca electroliți soluții de azotați.

Pentru complexare, în electroforează, s-au mai întrebuințat și alți liganzi anorganici ca: amoniacul, cianurile, tiocianurile, polifosfații ș.a.

Electroliți organici. Din această grupă de liganzi, s-au folosit mult, pentru separări electroforetice, acizii organici hidroxilați (acidul lactic, acidul oxalic, acidul tartric, acidul citric și sărurile lor).

Utilizarea complexonilor, în acest scop, a adus mari servicii datorită posibilităților de a forma complecși cationici, neutri sau anionici, cu diverși ioni metalici. Astfel, prin complexarea Pd (II) și Ir (IV) cu acidul etilendinitrilotetraacetic au putut fi separați de Pt (IV) și Rh (III). Printre liganzii organici se pot aminti și aminele.

8.7. Cromatografia

Odată cu perfecționarea metodelor de analiză a fost necesară și introducerea de metode de separare mult mai rapide și mai eficace. În această conexiune trebuie înțeleasă introducerea și dezvoltarea cromatografiei ca mijloc de separare. Cu ajutorul metodelor cromatografice se pot realiza (prin procedee simple) separări de amestecuri complexe, într-un timp scurt și cu exactitate suficient de mare. Selectivitatea pronunțată (care merge pînă la separarea izomerilor),

Scanned with OKEN Scanner

sensibilitatea mare, precum și posibilitatea de aplicare pe o gamă foarte variată de produse face din cromatografie una dintre metodele cele mai întrebuințate a ora actuală.

Domeniul ei de aplicare a depășit limitele analizei propriu-zise, cromatografia fiind utilizată și la studiul proprietăților fizice și chimice ale substanțelor.

Botanistul T w e t în 1906, ocupîndu-se de studiul pigmenților din plante, realizează separarea unora dintre ei, prin trecerea soluției de pigmenți în eter de petrol, printr-o coloană umplută cu adsorbanți fin divizați. În felul acesta, au fost reținuți separat diverși pigmenți, formînd zone diferit colorate. Acest mijloc de separare a fost denumit de către T w e t, cromatografie, ceea ce înseamnă scriere în culori.

Lucrarea lui T w e t a fost neglijată pînă cînd în anul 1931, organicianul K u h n utilizează cromatografia la separarea carotinoidelor, prin adsorbție pe alumină. Această lucrare atrage mai mult atenția chimiștilor și astfel, cromatografia de adsorbție devine larg utilizată în domeniul chimiei produșilor naturali. S-au făcut la început investigații în legătură cu procesele ce au loc, după care a urmat introducerea de aplicații noi ale metodei. Așa au apărut pe rînd cromatografia de schimb ionic, cromatografia de repartiție și derivata ei, cromatografia pe hîrtie, precum și cromatografia de gaze (gaz-solid și gaz-lichid).

O contribuție importantă la evoluția metodelor cromatografice a constituit-o introducerea coloanelor capilare, paralel cu evoluarea sistemului de detecție (pînă la apariția detectorilor ultrasensibili). Apare, de asemenea, ca metodă de sine stătătoare și cromatografia în strat subțire.

8.7.1. Definiția și clasificarea cromatografiei.

Deși sensul termenului este foarte bine înțeles de către chimiști, o definiție a cromatografiei este greu de formulat. Noțiunea de cromatografie are un aspect colectiv ce se aplică la metode oarecum diferite între ele, dar cu trăsături comune.

Definiția dată de către K e u l e m a n pare să fie cea mai potrivită. El definește *cromatografia* ca fiind o metodă fizică de separare, în care constituenții, pentru a fi separați, sînt distribuiți între două faze, una dintre aceste faze este staționară (avînd o suprafață mare), iar cealaltă este un fluid (fază mobilă) care pătrunde de-a lungul fazei staționare. În felul acesta se realizează o migrare diferențiată a constituenților.

Faza staționară poate fi o substanță solidă sau lichidă, iar *faza mobilă* poate fi un lichid sau un gaz. Astfel toate tipurile de metode cromatografice se pot încadra în cinci categorii mari: lichid-solid, gaz-solid, gaz-solid-lichid, lichid-lichid și gaz lichid.

Dacă se iau în considerare și alți parametri, fiecare dintre aceste categorii pot fi subîmpărțite în alte grupe mai mici. În tabelul XXI se dă o clasificare a metodelor cromatografice.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul XXI

Clasificarea metodelor cromatografice

Faza staționară	solid		solid-lichid	lichid	
Faza mobilă	lichid	gaz	gaz	lichid	gaz
după procesul de la interfața fazelor	de adsorbție	de adsorbție	de gaze mixtă	de repartiție	de repartiție
după tehnica de lucru	pe coloană (de adsorbție normală, frontală, de eluție, de deplasare, prin developare)			pe coloană (frontală, de eluție, de deplasare)	
	în strat subțire			în strat subțire	
	pe hîrtie			pe hîrtie	
				prin schimb ionic	
După regimul de temperatură	cu regim izoterm				
	cu regim programat				

După procesul care are loc la interfața fazelor în contact, atît cromatografia cu fază mobilă lichid, cît și cea cu fază mobilă gaz, se împart în cromatografie de adsorbție și cromatografie de repartiție.

Cromatografia de adsorbție utilizează ca fază staționară o substanță solidă care are proprietăți adsorbante selective față de constituenții amestecului ce se analizează.

Cromatografia de repartiție folosește ca fază staționară un lichid, cu proprietăți de repartiție față de constituenții probei analizate. Lichidul (faza staționară) este depus pe un suport inert sau pe pereții coloanei.

În cadrul acestei împărțiri, mai apare *cromatografia de gaze mixtă*, unde umplutura coloanei o constituie un adsorbant selectiv solid, căreia i s-a adăugat o cantitate mică de lichid greu volatil, ce are rolul de a micșora numărul de centri activi ai adsorbantului, mărind astfel mobilitatea constituenților.

După modul de realizare practică (tehnica de lucru), cromatografia de adsorbție, cît și cea de repartiție se subîmpart în:

— *Cromatografia pe coloană* la care faza staționară (o substanță solidă cu capacitate adsorbantă sau un lichid impregnat pe un suport inert) se găsește într-o coloană (tub);

— *Cromatografia în strat subțire* la care faza staționară (solid sau lichid) este depusă în strat subțire și uniform pe o placă;

— *Cromatografia pe hîrtie* la care faza staționară este hîrtia cromatografică (o hîrtie de filtru specială) sau un lichid impregnat în hîrtie;

— *Cromatografia prin schimb ionic* este aceea în care procesul de separare are loc prin mecanismul schimbului ionic între constituenții probei și faza staționară, paralel cu procese de repartiție.

După modul de efectuare, se pot distinge următoarele metode cromatografice:

— *Cromatografia de adsorbție normală* în care se realizează separarea constituenților fără ca să existe vreun dizolvant;

— *Cromatografia frontală* este acel procedeu în care faza mobilă, care străbate faza staționară, primește continuu o cantitate constantă din proba ce se analizează. Eluentul este complet neadsorbit, iar constituenții probei sînt reținuți diferit în coloană;

— *Cromatografia de eluție* este aceea în care deplasarea constituenților probei ce se analizează de-a lungul fazei staționare se realizează cu ajutorul unei faze mobile (eluent), gaz sau lichid, a cărei interacțiune cu faza staționară poate fi neglijată.

— *Cromatografia prin deplasare* constă în introducerea în coloana cu suport a probei conținută în faza mobilă. După aceea se trece pe coloană faza mobilă care conține o substanță ce poate fi reținută, pe suportul coloanei, mai puternic decît oricare dintre constituenții probei. În felul acesta vor fi deplasați toți constituenții în ordinea inversă a reținerii lor pe coloană;

— *Cromatografia prin developare* utilizează, pentru indentificarea zonelor ce conțin constituenții, diverși developanți (reacții de culoare, de fluorescență ș.a.).

După regimul de temperatură la care sînt menținute coloana, placa, hîrtia (cu ajutorul cărora se realizează separarea cromatografică) în timpul analizei, se pot deosebi:

— *Cromatografia cu regim izoterm de temperatură*, în care pe tot parcursul analizei, temperatura se menține constantă;

— *Cromatografia cu regim programat de temperatură*, în care pe parcursul analizei, temperatura se modifică după un program stabilit dinainte, funcție de natura probei ce se analizează.

8.7.2. Cromatografia de adsorbție.

Fenomenul care stă la baza acestui tip de cromatografie este adsorbția ce are loc la interfața, fază staționară-fază mobilă. Dacă se consideră o soluție ce conține doi constituenți și care se pune în contact cu o substanță adsorbantă, atunci moleculele constituenților din soluție vor intra în porii adsorbantului și se vor atașa astfel la suprafața lui. Aceste molecule sînt reținute ușor prin forțe slabe van der Waals. Trecînd în continuare soluție peste suportul adsorbant, locul moleculelor adsorbite va fi luat de alte molecule; în felul acesta are loc un schimb continuu între moleculele din soluție și cele din porii

adsorbantului. De obicei, unul dintre constituenţi este mai strîns legat la suprafaţa adsorbantului decît celălalt şi astfel în momentul stabilirii echilibrului, concentraţia în acest constituent în porii (la suprafaţa) adsorbantului (faza solidă) va fi mai mare decît concentraţia sa în mediul lichid (faza mobilă). Admiţînd că cele două faze vor putea fi perfect separate, se poate realiza o izolare a constituenţilor. Procesul de fracţionare poate avea loc într-o singură treaptă sau în mai multe trepte. Pentru un proces de fracţionare într-o singură treaptă, *factorul de separare* este definit de ecuaţia:

$$\alpha = \frac{(N_1/N_2)_a}{(N_1/N_2)_l}$$

în care:

α este factorul de separare şi este egal cu raportul dintre fracţiile molare ale celor doi constituenţi (1 şi 2) în faza adsorbită a şi în faza lichidă l;

N_1 şi N_2 — numărul de moli al constituenţilor 1 şi 2.

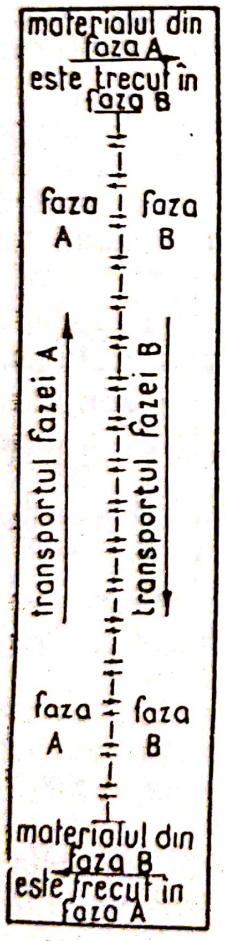


Fig. 82. Schema unui proces de fracţionare ce include un echilibru (de transport şi termodinamic) între două faze

Procesul de fracţionare într-o singură treaptă se aplică la îndepărtarea cantităţilor mici de constituenţi (impurităţi) dintr-o anumită substanţă, atunci cînd impurităţile sînt mai puternic adsorbite la suprafaţa unui adsorbant, decît restul substanţei. Aceste procese în monotreaptă sînt practic neutilizabile deoarece nu conduc la separări complete ale constituenţilor şi de aceea s-au introdus procesele în politreaptă (coloane umplute cu adsorbanţi) care pentru efectuarea separării utilizează diverse metode practice, ca: cromatografia de adsorbţie normală, cromatogarafia frontală, cromatografia prin deplasare, cromatografia prin eluţie şi cromatografia prin developare.

Fracţionarea prin adsorbţie normală are loc numai în prezenţa constituenţilor care se separă; nu există un dizolvant. Procesul este analog distilării fracţionate.

Modul de realizare al separării prin această metodă, este ilustrat în figura 82, care reprezintă o secţiune a coloanei de fracţionare cu ajutorul căreia pot fi separaţi doi constituenţi.

Se consideră o probă care se găseşte în două faze A şi B. La startul experienţei, compoziţia probei este aceiaşi pe toată lungimea secţiunii din figură. Faza A este transportată la partea superioară a secţiunii şi este trecută în faza B, care este returnată la partea inferioară a secţiunii. De-a lungul secţiunii va exista un schimb de molecule între cele două faze, corespunzător echilibrului termodinamic ce are loc şi astfel, un constituent se concentrează în faza A şi este transportat la partea superioară, iar celălalt, se concentrează în faza B şi este transportat la partea inferioară.

Scanned with OKEN Scanner

În cazul distilării, transportul fazelor și trecerea lor de la capetele secțiunii de fracționare pot fi realizate prin așezarea unui sistem de încălzire în partea de jos și a unui sistem de condensare (răcire) în partea de sus a secțiunii. Astfel, la partea inferioară, lichidul este trecut în gaz, care va străbate coloana și se va transforma în lichid în partea superioară, care lichid va cădea în jos datorită forței gravitaționale.

Ca rezultat al schimbului de molecule între fazele gaz și lichid va fi transportul constituentului mai volatil în partea de sus a secțiunii și a celui mai puțin volatil în partea de jos.

În cazul unei fracționări prin adsorbție, secțiunea va fi umplută cu o substanță adsorbantă, iar proba este prezentă în faza adsorbită (staționară) și în faza lichidă (mobilă). De data aceasta, transportul fazelor și transformarea lor de la capetele secțiunii de fracționare se poate realiza prin introducerea de adsorbant proaspăt la partea inferioară și prin plasarea unui lichid desorbant la partea superioară. Ca rezultat, în partea de jos a secțiunii, moleculele din faza lichid vor trece în faza adsorbită și vor fi transportate în partea de sus a secțiunii. Aici moleculele sînt redate lichidului. Pe toată lungimea secțiunii există un schimb de molecule între faze, cu un transport al constituentului adsorbit mai puternic la partea de sus și a constituentului adsorbit mai slab la partea de jos. Pentru a se obține o separare cît mai bună este necesar ca timpul acordat acestor procese să fie cît mai mare, iar coloana de adsorbant, cît mai înaltă.

Principala aplicație a cromatografiei de adsorbție normală este separarea și analiza fracțiunilor petrolului. Metoda poate fi utilizată totuși și pentru alte cazuri cu condiția ca substanțele analizate să fie lichide nu prea vîscoase la temperatura de lucru. Un avantaj pe care-l prezintă această metodă este acela că, constituenții separați nu conțin dizolvant.

Cromatografia frontală.

Se va considera un amestec de doi constituenți lichizi, dintre care unul este mai slab adsorbit (constituentul 1) și altul mai puternic adsorbit (constituentul 2). Se toarnă amestecul în partea de sus a unei coloane de adsorbant și se lasă să treacă prin adsorbant. Atunci cînd prima porțiune de soluție vine în contact cu straturi succesive de adsorbant proaspăt, constituentul 2 va fi mai mult adsorbit și astfel, conținutul soluției în acest constituent scade progresiv. Pe de altă parte, primul strat de adsorbant vine în contact cu porțiuni succesive de soluție ce au compoziția inițială și se va stabili un echilibru între acest strat și soluția inițială. Atît lungimea zonei de adsorbant care se găsește în echilibru cu soluția de compoziție inițială, cît și volumul de soluție care a venit primul în contact cu adsorbantul (frontal) sărăcit în constituent 2 cresc cu atît mai mult cu cît soluția înaintează în adsorbant. Din coloană se va scurge prima dată tocmai acest volum frontal. Final, cînd se stabilește echilibrul și între ultima zonă de adsorbant și soluție, începe să se scurgă din coloană soluție ce are compoziția inițială. Atunci cînd diferența dintre adsorbabilitatea celor doi constituenți este suficient de mare, o primă porțiune de filtrat va conține

Scanned with OKEN Scanner

constituentul 1 într-un grad mare de puritate, iar o a doua porțiune de filtrat va avea aceiași compoziție ca și soluția originală, existînd deci o diferență pronunțată între aceste două porțiuni.

Volumul care marchează această diferență între porțiunea ce conține constituentul 1 (slab reținut pe coloană) și soluția cu compoziția inițială este cunoscut sub numele de *volum de reținere.*

Cantitatea de constituent 2 reținut de către coloana de adsorbant va fi:

$$Q=vC$$

în care:

Q este cantitatea de constituent reținut;
v — volumul de reținere;
C — concentrația exprimată prin cantitatea de constituent 2 pe unitatea de cantitate de constituent 1 din soluția inițială.

Raportată la unitatea de cantitate de adsorbant, această relație devine:

$$Q_0=v_0C$$

Dacă se reprezintă cantitatea adsorbită Q_0 în funcție de concentrația C se obține o izotermă de asdorbție $f(C)$, pentru substanța adsorbită:

$$Q_0=f(C)=v_0C$$

Operația de filtrare prin coloane de acest fel se dovedește o metodă rapidă și exactă pentru obținerea izotermelor de adsorbție. Metoda prezintă unele dezavantaje, ca de exemplu, în cazul amestecurilor formate dintr-un număr mai mare decît doi constituenți, calculele sînt complicate. Nu se recomandă să fie utilizată în scop preparativ, deoarece numai constituentul puțin adsorbit se poate obține în stare pură.

Cromatografia de eluție.

Se poate considera aplicarea acestei metode la mișcarea unui singur constituent printr-o coloană de adsorbant. Constituentul respectiv este dizolvat într-un dizolvant ce nu este adsorbit de către substanța adsorbantă. Trecînd soluția prin coloana cu adsorbant, constituentul va fi adsorbit și concentrat într-o zonă de la vîrful coloanei. După ce toată soluția a fost trecută peste adsorbant, se adaugă o cantitate suplimentară de dizolvant care va desorbi lent constituentul dat și îl va transporta în partea de jos a coloanei. Admițînd o anumită viteză de scurgere a dizolvantului (eluentului), timpul în care constituentul va reieși din coloană, depinde de modul în care este distribuit între faza staționară (adsorbant) și faza mobilă (eluent). Atunci cînd numărul moleculelor prezente în faza mobilă este mai mare, constituentul se va deplasa repede în partea de jos a coloanei și invers, atunci cînd mai multe molecule vor fi conținute în faza staționară, constituentul se va mișca mai încet spre partea inferioară a coloanei.

Fracțiunea de molecule din faza mobilă R_F este dată de expresia:

$$R_F=\frac{v_l}{v_l+K_Dv_a}$$

în care:

V_l și V_a sînt volumele de fază lichidă și respectiv, fază adsorbită pe unitatea de lungime a coloanei.

K_D este coeficientul de distribuție egal cu C_s/C_l (concentrația constituentului dat în faze staționară (adsorbită) și respectiv în faza mobilă (lichid).

R_F-ul este de asemenea o măsură a gradului pînă la care moleculele constituentului pot fi reținute de către adsorbant și de aceea a fost numit și *factor de întîrziere.*

Prin trecerea eluentului prin coloană, aceasta va fi împărțită în zone ce diferă între ele prin concentrația în constituent, deplasîndu-l astfel către partea inferioară a coloanei și de aici în eluent. În cazul unui amestec de mai mulți constituenți, datorită vitezei de deplasare diferite a zonelor de adsorbție ale constituenților, în eluentul care se scurge vor apare succesiv constituenții. Printr-o cercetare continuă a variației compoziției soluției scurse (a eluatului) utilizînd o anumită metodă de analiză, se obțin concentrațiile respective care se reprezintă grafic în funcție de volumul eluentului trecut prin coloană (fig. 83). În această figură este dată cromatograma de eluție în cazul unui amestec format din doi constituenți (1 și 2).

Pozițiile maximelor caracterizează natura constituenților, în timp ce, suprafețele cuprinse sub porțiunile de curbe ($\int C \cdot dv$) sînt proporționale cu cantitățile lor.

Cromatografia prin deplasare.

Metoda cromatografică prin deplasare va fi explicată pornind de la mișcarea prin coloană a unui singur constituent. Pentru acestea, se dizolvă o anumită cantitate din constituentul dat, într-un dizolvant (care practic nu este adsorbit) și soluția obținută se introduce în coloană. Constituentul va fi adsorbit și concentrat într-o zonă din partea de sus a coloanei. După ce soluția a străbătut complet adsorbantul, se trece peste adsorbant o soluție a unei substanțe ce are acțiunea de deplasare pentru constituentul dat. Dizolvantul folosit pentru dizolvarea agentului de deplasare *d* este același ca și în cazul soluției de constituent 1.

Agentul de deplasare este mai puternic adsorbit decît constituentul și de aceea, acesta din urmă va fi desorbit și deplasat în partea de jos a coloanei. La vîrful coloanei se va forma astfel o zonă în care adsorbantul este în echilibru cu soluția agentului de deplasare (a cărei concentrație este cea inițială C_d). Considerînd o viteză constantă de scurgere a soluției, această zonă de echilibru se va mișca în jos cu un anumit grad, care depinde numai de valoarea

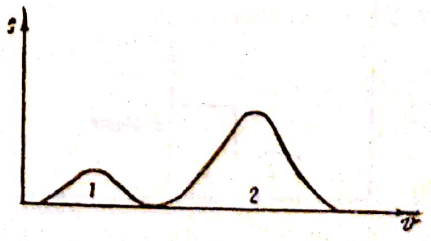


Fig. 83. Cromatograma de eluție

volumului de reținere v_{0d} a agentului de deplasare. Cînd v_{0d} este mare, zona se mișcă încet, iar cînd v_{0d} este mic, zona se mișcă repede. Zona de echilibru a constituentului 1 este constrînsă, prin deplasare, să se miște în același grad ca și zona agentului de deplasare, astfel că: $v_{0_1} = v_{0d}$. Prin urmare, concentrația constituentului 1, existentă în zona în care el se află, este exprimată astfel:

$$\frac{f_1(C_1)}{C_1} = \frac{f_d(C_d)}{C_d} = v_{0_1} = v_{0d}.$$

În cazul în care, amestecul inițial conține mai mulți constituenți (1, 2, 3 ... i), a căror adsorbabilitate diferă așa încît să poată fi separați în zone, fiecare zonă va deplasa pe cea imediat următoare. Toate zonele se vor mișca în același grad și concentrațiile constituenților din zonele respective vor fi date de relația:

$$\frac{f_1(C_1)}{C_1} = \frac{f_2(C_2)}{C_2} = \frac{f_3(C_3)}{C_3} = \ldots = \frac{f_i(C_i)}{C_i} = \frac{f_d(C_d)}{C_d} = v_{0d}.$$

Soluția grafică a acestei ecuații este arătată în figura 84.

Prin unirea punctului de pe izoterma agentului de deplasare corespunzător lui C_d cu originea, din graficul ce reprezintă izotermele de adsorbție pentru agentul de deplasare d și fiecare dintre constituenții 1, 2 și 3, se obține o dreaptă.

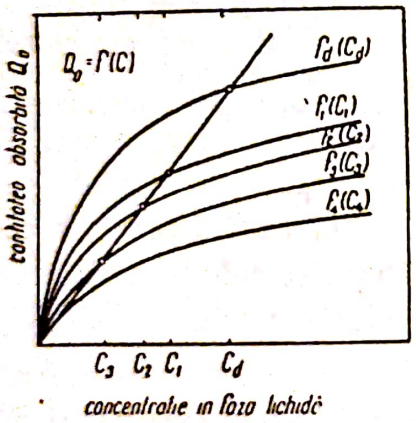


Fig. 84. Diagrame ce ilustrează teoria analizei cromatografice prin deplasare

Ecuația dreptei este:

$$Q_0 = f(C) = v_{0d} C.$$

Intersecțiile acestei linii cu izotermele corespunzătoare constituenților analizați definesc concentrațiile C_1, C_2 și C_3 ale constituenților în zonele respective de echilibru.

Cromatograma, în analiza prin deplasare, are aliura curbei din figura 85, atunci cînd amestecul de analizat a conținut doi constituenți.

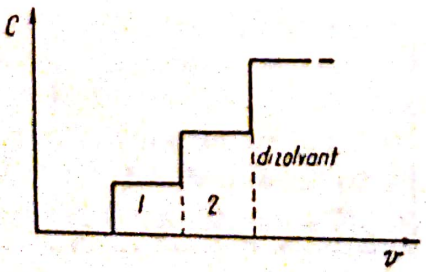


Fig. 85. Cromatogramă obținută în cromatografia prin deplasare

Substanța utilizată pentru deplasare, va deplasa întîi constituentul adsorbit mai slab (1), astfel că, în prima treaptă apare acesta, iar în a doua treaptă apare cel de al doilea constituent (2) conform ordinei adsorbabilităților. În acest caz, înălțimea treptelor este o caracteristică a constituenților și va servi la identificarea lor; iar lungimea treptelor este direct proporțională cu cantitatea de constituent.

Cromatografia prin developare.

Metoda analizei cromatografice prin developare, nu este altceva decît metoda introdusă de către Ţwet. Diferă de metoda analizei prin eluţie deoarece constituenţii nu sînt înlăturaţi din coloană cu un eluent. Zonele sînt separate în interiorul coloanei. Coloana de adsorbant este scoasă din tubul în care se găseşte şi este tăiată în secţiuni. Fiecare secţiune corespunde unei zone şi va conţine numai un constituent în stare pură. În cazul în care, constituenţii sînt puternic coloraţi, observarea zonelor şi tăierea lor în secţiuni se realizează uşor. Uneori însă, zonele sînt incolore dar sînt developate prin formarea de compuşi coloraţi cu reactivi convenabili aleşi, sau uneori sînt făcute vizibile prin fluorescenţa lor în lumină ultravioletă.

Adsorbanţii se deosebesc de alte substanţe solide prin aceea că au o suprafaţă mare de adsorbţie. La procesul de adsorbţie contribuie de fapt o fracţiune mică din suprafaţa adsorbantului şi anume, suprafaţa lui exterioară.

Foarte multe substanţe, dintre cele mai diferite, au fost utilizate ca adsorbanţi în cromatografia pe coloană. Aşa sînt: alumina, silicagelul, cărbunele, oxidul de magneziu, carbonatul de magneziu, magnezolul (silicat de magneziu hidratat), oxidul de calciu, carbonatul de calciu, silena *EF* (silicat de calciu hidratat), talcul, sulfura de argint, bauxita, amidonul, pulbere de celuloză ş.a.

Cromatografia prin adsorbţie a fost aplicată la separarea unei varietăţi largi de compuşi organici şi anorganici. De dorit ar fi, să existe o posibilitate sigură de alegere a cuplului adsorbant-dizolvant. S-au făcut unele încercări în acest sens, prin clasificarea compuşilor analizaţi, dar şi astăzi, cele mai multe separări sînt efectuate prin încercarea diferitelor combinaţii adsorbant-dizolvant.

Adsorbanţii, pentru a putea fi folosiţi în cromatografie, trebuie să posede mai multe proprietăţi, ca: suprafaţă mare de adsorbţie, grad mare de divizare, adsorbabilitate mare care de fapt se poate căpăta prin activare şi regenerare ş.a.

Dizolvanţii pot fi clasificaţi în lichide care desorb, eluenţi şi agenţi de deplasare. Această clasificare s-a făcut pe baza adsorbabilităţilor relative ale dizolvantului şi ale constituenţilor amestecului ce se separă. Astfel, un dizolvant care poate funcţiona ca eluent pentru un amestec, poate servi ca un lichid desorbant sau agent de deplasare, pentru alt amestec. Este necesar ca solubilitatea amestecului ce se analizează să fie mare în dizolvantul ales (indiferent cum este utilizat) pentru ca în procesul fracţionării să nu cristalizeze substanţa dizolvată sau să se formeze o a doua fază lichidă. De obicei, sînt preferaţi dizolvanţii volatili, deoarece după separarea cromatografică, pot fi obţinuţi uşor constituenţii individuali, printr-o simplă distilare. Uneori, dizolvanţii sînt astfel aleşi, încît recuperarea constituenţilor să se facă prin extracţie cu apă. În general, se folosesc dizolvanţi stabili faţă de adsorbant.

8.7.3. Cromatografia de repartiţie.

Aşa după cum îi spune şi numele, *cromatografia de repartiţie* se bazează, în principal, pe un proces de repartiţie (de extracţie) lichid-lichid, iar adsorbţia intervine numai ca un factor secundar.

Scanned with OKEN Scanner

Procedeele cromatografiei de repartiţie constau în umectarea unor adsorbanţi cu o cantitate dintr-un dizolvant oarecare ce are o adsorbabilitate mare (de exemplu, se îmbibă cu apă, silicagelul sau pulberea de amidon), astfel încît, un alt dizolvant nemiscibil cu primul, ce se adsoarbe greu, să poată trece prin coloană. Substanţele ce se cercetează trebuie să se dizolve în al doilea dizolvant. Lăsînd să treacă soluţia prin coloană, constituenţii se distribuie între dizolvantul care trece prin coloană (faza mobilă) şi între filmul de dizolvant imobil (faza staţionară) legat de adsorbant; bineînţeles numai în cazul în care constituenţii sînt solubili şi în acest dizolvant. Are loc un proces de extracţie unul dintre dizolvanţi fiind fixat pe adsorbant. Astfel, toate consideraţiile teoretice expuse la capitolul extracţie lichid-lichid sînt valabile şi aici. Totuşi, trebuie recunoscut că, adsorbantul nu acţionează totdeauna numai ca un suport inert pentru faza staţionară, ci influenţează separarea, implicînd diverse forţe, cum sînt cele care în mod normal sînt asociate cu adsorbţia, precum şi altele care afectează repartiţia. Astfel, ţinînd seama că, filmul imobil de dizolvant în cîmpul de forţe al adsorbantului solid nu este probabil identic cu dizolvantul liber, iar pe de altă parte, datorită faptului că şi constituenţii dizolvaţi în film interacţionează cu adsorbantul, este probabil ca valoarea coeficientului de repartiţie să nu fie identică cu cea găsită pentru dizolvantul liber.

Metode de lucru în cromatografia de repartiţie sînt: analiza frontală, analiza prin eluţie şi analiza prin deplasare; cea mai utilizată este cea prin eluţie. Procedînd la fel ca şi în cromatografia de adsorbţie prin eluţie se constată şi aici că, zonele constituenţilor se deplasează în coloană cu viteze diferite, putîndu-se şi în acest caz realiza separări. Viteza de deplasare a zonelor diferiţilor constituenţi se caracterizează, de obicei, cu ajutorul factorului de reţinere, din care se obţine raportul dintre deplasarea maximului zonei într-un anumit interval de timp şi deplasarea frontului dizolvantului pur. Trebuie remarcat că există o relaţie univocă între factorii de reţinere şi coeficienţii de distribuţie.

Adsorbanţi Pentru a imobiliza una dintre fazele lichide, în cromatografia de repartiţie s-au utilizat mai multe substanţe ca: silicagelul, acidul silicic, kiezelgurul, celuloza, amidonul ş.a. Aceşti adsorbanţi fixează dizolvantul cel mai polar şi de aceea se mai numesc şi *adsorbanţi polari*. Unii adsorbanţi, puţini la număr sînt *nepolari* deoarece imobilizează dizolvantul mai puţin polar; în acest caz procesul se numeşte *cromatografie cu fază inversă*. Aşa s-a utilizat drept adsorbant, pulberea de cauciuc pentru separarea acizilor graşi (cu 8—18 atomi de carbon), cu benzen ca fază staţionară şi metanol ca fază mobilă. Kizelgurul tratat cu dicloro-dimetilsilan este transformat într-un adsorbant nepolar, care poate imobiliza parafina dintr-un amestec parafină-soluţie de acetonă în apă (60%).

La selectarea adsorbantului se ţine seamă de mărimea probei ce trebuie să fie separată, iar mărimea probei depinde de raportul de schimb al moleculelor dizolvate între cele două faze, care la rîndul lui depinde de cantitatea fazei adsorbite. Prin urmare, pentru a menţine cantitatea de adsorbant şi mărimea coloanei la maximum, se cere să se aleagă un adsorbant pentru care volumul fazei adsorbite este mare.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru fixarea fazei staţionare, poate fi folosită în anumite cazuri, hîrtia de filtru. O fîşie umectată din hîrtia de filtru poate înlocui coloana cromatografică (*cromatografia pe hîrtie*). În apropierea unuia dintre capetele fîşiei de hîrtie se aşează o picătură mică (spot) cu un volum cunoscut, din soluţia de cercetat, iar apoi, prin suspendarea hîrtiei acest capăt se introduce în dizolvantul pur (avînd grijă ca locul cu picătura să nu intre în dizolvant). Dizolvantul va trece lent prin fîşie şi în acest timp va developa cromatograma. Atunci cînd constituenţii dizolvaţi sînt incolori, după ce dizolvantul a trecut odată prin hîrtie, aceasta se scoate, se usucă şi constituenţii se pun în evidenţă cu ajutorul unor reacţii de culoare specifice. În felul acesta, constituenţii vor fi dispuşi ca pete deplasate la o anumită distanţă de linia de start. Aceste distanţe depind de natura constituenţilor şi servesc la identificarea lor. Pe baza mărimii şi intensităţii petelor se pot face şi determinări cantitative.

În cromatografia pe hîrtie, factorii de reţinere R_F, care reprezintă raportul dintre viteza de migrare a spotului şi viteza de migrare a dizolvantului (developantului) sînt daţi de raportul dintre distanţa de la linia de start pînă la centrul spotului şi distanţa de la linia de start pînă la frontul dizolvantului. În general, aceşti factori de reţinere, diferă cu natura dizolvantului, dar nu variază în mod identic la schimbarea dizolvantului şi astfel se pot realiza separări mai fine, printr-o nouă developare cu un alt dizolvant, în direcţie perpendiculară pe prima.

Cromatografia pe hîrtie a căpătat o dezvoltare foarte mare, fiind o metodă comodă, care permite în acelaşi timp o separare completă a constituenţilor.

Dizolvanţi. Deoarece cromatografia de repartiţie se aplică în cazul multor separări, a fost necesar să se găsească şi unele reguli după care să se selecteze dizolvanţii.

În acele cazuri în care, adsorbantul acţionează numai ca un suport inert pentru faza staţionară, principiile care guvernează alegerea dizolvanţilor sînt în special aceleaşi ca şi în procesele de extracţie. Pentru ca separarea a doi constituenţi 1 şi 2, să reuşească pe deplin este necesar ca coeficienţii de distribuţie K_{D_1} şi K_{D_2} să aibă valori diferite. În cazul unei soluţii foarte diluate, coeficienţii de distribuţie au valori constante. Dacă un singur constituent se distribuie între două faze lichide, formînd soluţii saturate cu ambele faze, coeficientul de distribuţie este egal cu raportul solubilităţilor constituentului în cele două faze. Astfel, solubilităţile constituenţilor amestecului ce se separă pot fi utilizate ca parametru de selecţie al dizolvanţilor.

La separarea de constituenţi foarte polari, se aleg ca perechi de dizolvanţi apa şi un dizolvant organic mai puţin polar. Se poate enunţa o regulă generală după care se pot selecta dizolvanţii şi care este următoarea: valorile parametrilor de solubilitate ale constituentului care trebuie să fie separat, trebuie să se găsească între valorile parametrilor de solubilitate ale celor doi dizolvanţi. O altă cerinţă, care trebuie adăugată este aceea ca constituentul analizat să fie distribuit în întregime între cele două faze, pentru că, altfel, s-ar putea ca constituentul să treacă prin coloană fără să fie separat, atunci cînd toată can-

Scanned with OKEN Scanner

titatea de constituent se găsește în faza mobilă ; pe de altă parte, dacă cea mai mare parte din constituentul dizolvat se află în faza lichidă staționară, este necesar să se treacă prin coloană un volum mare de fază mobilă. Rezultate satisfăcătoare se obțin atunci cînd fracțiunea de constituent dizolvat în faza mobilă este cuprinsă între 0,05 și 0,5.

O regulă aproximativă utilizată în practică, la alegerea dizolvanților se referă la faptul că, viteza de scurgere prin coloană descrește cu cît diferența dintre parametrul de solubilitate al dizolvantului din faza mobilă și acel al constituentului dizolvat este mai mare sau cu cît diferența dintre parametrul de solubilitate al dizolvantului din faza staționară și cel al constituentului este mai mică.

Pentru a se evita diverse schimbări în compoziția dizolvanților în timpul lucrului, prin contactul dintre ei, se utilizează în locul a doi dizolvanți puri, amestecuri de dizolvanți. Dacă se întrebuințează trei dizolvanți, doi dintre ei vor aparține unei faze și unul celeilalte faze ; la un amestec de patru dizolvanți, fiecare fază va conține doi dizolvanți. Proporția în care sînt amestecați dizolvanții diferă de la caz la caz, dar se alege în așa fel încît să se obțină o distribuție cît mai bună a constituentului între cele două faze. Pentru substanțele ce conțin grupe acide sau bazice, separarea poate fi influențată prin varierea concentrației ionilor de hidrogen în faza apoasă.

Alegerea dizolvanților trebuie să țină seamă ca constituenții amestecului să fie suficient de solubili încît să poată fi separați. Cu o anumită pereche de dizolvanți, solubilitatea dorită poate fi atinsă, variind temperatura. De asemenea, este bine ca dizolvanții, în special cel ce constituie faza mobilă, să fie volatil pentru a ușura recuperarea constituenților.

8.7.4. Aplicații ale metodei cromatografice la separarea ionilor anorganici.

În jurul anului 1940, se pun bazele separării cromatografice ale ionilor anorganici, cînd M. G. Schwab arată că, și acești ioni pot fi separați în mod analog ca și substanțele organice, atunci cînd soluții apoase de săruri ale acestor ioni sînt introduse într-o coloană de adsorbant care apoi este eluată cu apă. Dacă se trece prin coloană o soluție a unui reactiv, care cu ionii reținuți pe coloană poate da produși colorați, se vor forma în coloană, zone diferit colorate. Reactivul trebuie să fie cît mai puțin adsorbit de către substanța adsorbantă, încît excesul de reactiv să poată fi îndepărtat prin spălare.

Ca reactiv de culoare pentru detectarea cationilor sînt utilizați : sulfura de amoniu, ferocianura de potasiu, tiocianatul de potasiu ș.a. Dintre adsorbanții încercați pentru asemenea separări, rezultatele cele mai bune le-a dat alumina.

Scanned with OKEN Scanner

Utilizînd alumina, drept adsorbant, cationii sînt reţinuţi în coloană pe cînd anionii trec mai departe. Mai jos este prezentată ordinea adsorbţiei unor cationi :

$$As^{3+} > Sb^{3+} > Bi^{3+} > \begin{matrix} Cr^{3+} \\ Fe^{3+} \\ Hg^{2+} \end{matrix} > UO_2^{2+} > Pb^{2+} > Cu^{2+} > Ag^{+} > Zn^{2+} > \begin{matrix} Co^{2+} \\ Ni^{2+} \\ Cd^{2+} \\ Fe^{2+} \end{matrix} > Tl^{+} > Mn^{2+}$$

Cu alumină acidulată cu acid clorhidric sau acid azotic s-au adsorbit preferenţial şi anionii, în ordinea următoare:

$$OH^{-} > PO^{3-} > F^{-} > \begin{matrix} [Fe(CN)_6]^{4-} \\ CrO_4^{2-} \end{matrix} > SO_4^{2-} > Cr_2O_7^{2-} > Cl^{-} > NO_3^{-} > MnO_4^{-} > ClO_4^{-} > S^{2-}$$

Deoarece în acest caz, cationii sînt slab adsorbiţi, pot fi utilizaţi ca reactivi de culoare pentru detectarea zonelor anionice.

În afară de alumină s-au mai utilizat ca adsorbanţi anorganici : silicagelul, oxidul de magneziu, sulfatul de calciu, sulfatul de bariu, oxidul de zinc, bioxidul de titan, asbestul, cărbunele ş.a.

Mecanismul responsabil pentru separare, în acest caz, se pare că nu este acelaşi ca în oricare alt proces de adsorbţie. Dintre acesti adsorbanţi, alumina a fost cercetată foarte mult şi S c h w a b atribuie separarea cationilor pe alumină unui proces de schimb al acestora cu ionul de sodiu, conţinut ca impuritate în alumina tehnică ; iar separarea anionilor printr-un schimb similar cu ionii NO_3^- sau Cl^- existenţi în adsorbantul acidulat. Totuşi şi alumina preparată în condiţii extreme de puritate poate conduce la separarea cationilor. Explicaţia care s-a dat în acest caz a fost aceea că datorită cîmpului electrostatic al cationului, moleculele de apă ale aquoionilor sînt polarizate, avînd hidrogenii îndreptaţi în exterior şi se creiază astfel, o polaritate pozitivă. Se stabilesc deci, atracţii de natură electrostatică între aceşti hidrogeni şi oxigenii negativi din moleculele de alumină. Adsorbabilitatea cationilor depinde de mărimea şi de momentul de dipol al aquoionilor. Moleculele de apă coordinate la cationi pot fi înlocuite cu alte molecule ce pot coordina, ca de exemplu, amoniac, amine ş.a. ; în felul acesta se poate varia posibilitatea de adsorbţie.

Alumina s-a utilizat ca adsorbant în analiza calitativă, stabilindu-se scheme de separare ale ionilor ; precum şi în analiza cantitativă la separarea amestecurilor de doi sau trei constituenţi.

În locul soluţiilor apoase se pot folosi dizolvanţii organici pentru separarea unor ioni metalici. În acest caz, există un proces de adsorbţie molecular, acelaşi ca şi la separarea compuşilor organici neionizaţi. Se pot cita diverse exemple de astfel de separări : separarea tetraclorurilor de zirconiu şi hafniu cu metanol ca dizolvant şi silicagel ca adsorbant ; separarea 8-hidroxichinolaţilor de cupru, cobalt, fier, aluminiu şi nichel cu amestec de cloroform şi etanol ca dizolvant, şi silicagel ca adsorbant ; separarea ditizonaţilor acelorași ioni metalici cu tetraclorură de carbon sau cloroform ca dizolvant şi alumina ca adsorbant.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru separarea cationilor au fost utilizați și diverși adsorbanți organici ca: 8-hidroxichinolina, acidul violuric și 5-oxi-4-oximino-3-fenilizooxazolina amestecate cu kizelgur sau amidon. De data aceasta, separarea este atribuită diferențelor de reactivitate ale diferiților cationi cu reactivii organici folosiți ca adsorbanți. Ordinea adsorbabilității unor ioni cu 8-hidroxichinolina, ca adsorbant, este următoarea:

$$VO_3^- > WO_4^{2-} > Cu^{2+} > Bi^{3+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Zn^{2+} > Fe^{2+} > UO_2^{2+}$$

Acest adsorbant a fost utilizat la determinarea cantitativă a variațiilor mici de zinc conținut în aliajul cupru-nichel-zinc. Acidul violuric poate fi întrebuințat la separarea de ioni ai metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase. S-au putut separa sodiul și potasiul în coloană cu 5-oxi-4-oximino-3-fenilizooxazolină.

8.7.5. Cromatografia în strat subțire.

Spațiul nu ne permite o tratare detailată a diverselor posibilități de realizare ale metodelor cromatografice și de aceea s-au ales numai tehnicile cele mai întrebuințate, sau care prezintă un interes deosebit pentru explicarea diferitelor procese cromatografice. Nu se poate încheia acest capitol de separare, fără să fie amintită *cromatografia în strat subțire.*

Această metodă cromatografică, de curînd introdusă, în chimia analitică, pare să fie extrem de simplă și foarte rapidă.

Mediul de separare este un strat (gros de 0,1 pînă la 0,3 mm) format dintr-un adsorbant solid întins uniform pe o placă de sticlă. Adsorbanții cei mai folosiți sînt silicagelul și alumina. Proba, în general un amestec de constituenți, este aplicată la unul din capetele plăcuței, sub forma unei picături (*spot*) din soluția amestecului analizat. Pentru așezarea probei se folosesc siringi sau pipete speciale. Spotul este uscat și apoi capătul plăcuței este înmuiat într-un dizolvant convenabil (faza mobilă). Dizolvantul se deplasează pe stratul subțire al plăcuței și odată cu el și constituenții probei, în proporție diferită, corespunzător solubilităților lor în faza mobilă, precum și interacțiilor cu adsorbantul solid. Se lasă să migreze dizolvantul un anumit timp (de obicei o jumătate de oră). Datorită migrării diferențiale a constituenților, ei vor fi separați. Punerea în evidență a poziției lor pe plăcuță, se face în mai multe feluri. Dacă constituenții sînt substanțe puternic colorate, atunci se pot vedea ușor. Altă dată, examinarea plăcuței se face la o lampă de raze ultraviolete, cînd spoturile apar datorită fluorescenței lor. În alte cazuri, se stropește plăcuța cu un reactiv cu care pot reacționa constituenții, pentru a forma produși colorați.

În cazurile în care, developarea cromatogramei cu ajutorul unei faze mobile nu reușește să conducă la o separare completă, se poate folosi un sistem bidimensional. Proba este așezată într-un colț al unei plăcuțe pătrate și constituenții sînt deplasați de către faza mobilă de-a lungul unei marginii a plăcuței. Plăcuța este apoi întoarsă cu 90° și înmuiată în alt dizolvant cu care spoturile rezultate după prima eluare sînt deplasate la diferite poziții perpendiculare pe prima direcție de deplasare.

Scanned with OKEN Scanner

Constituenţii unei probe sînt caracterizaţi prin valorile R_F şi astfel, calcularea R_F -urilor conduce la identificarea constituenţilor.

Pentru determinări cantitative, se scoate spotul de pe plăcuţă, constituentul este eluat de pe adsorbant şi se face analiza lui din soluţia obţinută.

8.8. Schimbul ionic

Metoda care prezintă cele mai multe aplicaţii la separarea şi determinarea cantitativă a substanţelor anorganice se bazează pe utilizarea schimbătorilor de ioni.

8.8.1. Răşini schimbătoare de ioni.

O varietate mare de substanţe naturale şi sintetice, organice şi anorganice manifestă comportare de schimb ionic, dar schimbătorii de ioni preferaţi sînt de obicei substanţe sintetice, cunoscute sub numele de *răşini schimbătoare de ioni* sau mai simplu *schimbători de ioni.*

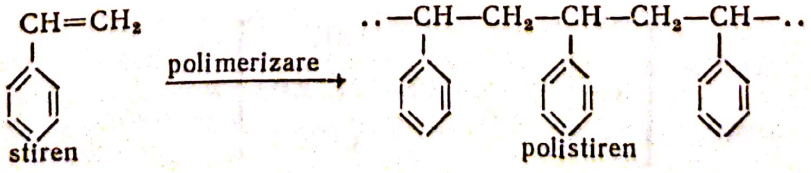
Schimbătorii de ioni (ioniţii) sînt substanţe macromoleculare, acide sau bazice, cu caracter de polielectroliţi, capabile de a schimba ionii lor cu alţi ioni din soluţia cu care vin în contact.

Majoritatea schimbătorilor de ioni sînt substanţe solide. Mai tîrziu au fost introduşi *schimbătorii de ioni lichizi*, care sînt de obicei amine sau acizi organofosforici cu molecule mari şi ramificate.

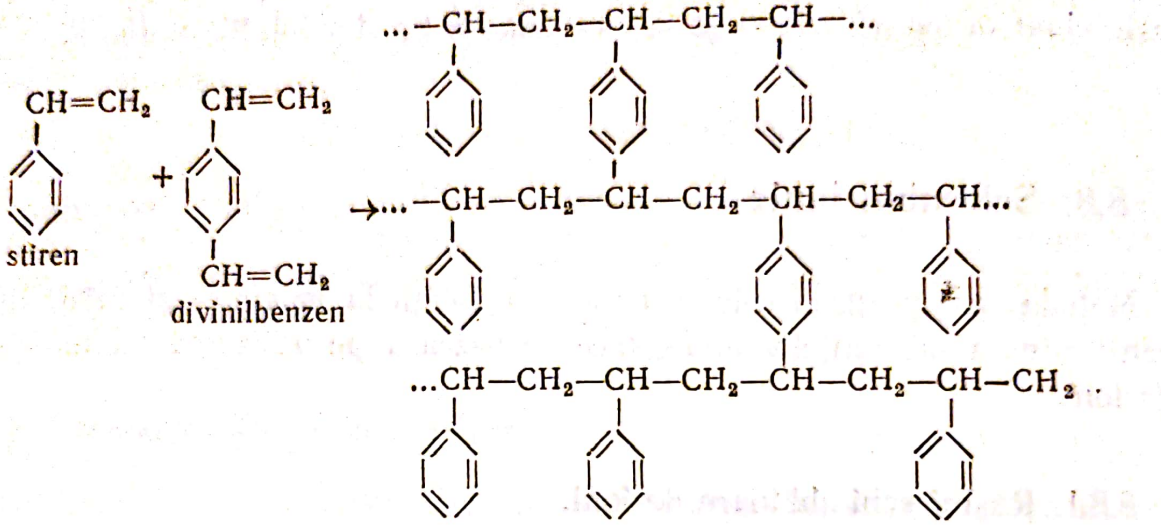
Schimbătorii de ioni solizi sînt de două feluri, *anorganici* şi *organici*, iar aceştia la rîndul lor sînt *naturali* şi *sintetici.*

Schimbătorii de ioni organici sintetici au căpătat cea mai mare utilizare, deoarece: prezintă stabilitate chimică şi mecanică superioară celorlalţi, au capacitate de schimb ridicată, iar vitezele de schimb ale ionilor sînt mari. Ei se obţin prin polimerizare sau prin policondensare.

Astfel, prin polimerizarea stirenului se obţine un polimer linear:



Prin adăugarea unui monomer bifuncțional, cum este divinilbenzenul, la amestecul care polimerizează se va obține un produs cu structură de rețea tridimensională :



Schimbătorii de ioni, după ionii pe care-i schimbă, pot fi *cationiți* (schimbători de ioni cationici) și *anioniți* (schimbători de ioni anionici).

Pentru a prepara un cationit se introduc grupări acide în polimerul organic, ca de exemplu, gruparea $-SO_3H$. Deoarece grupările sulfonice sînt grupări polare, polimerul va căpăta o afinitate mare pentru apă. Atunci cînd, particolele de rășină vin în contact cu apa, ele se vor umfla.

Acizii arilsulfonici sînt tari și de aceea, grupările sulfonice sînt ionizate atunci cînd apa pătrunde în rășină, după reacția :

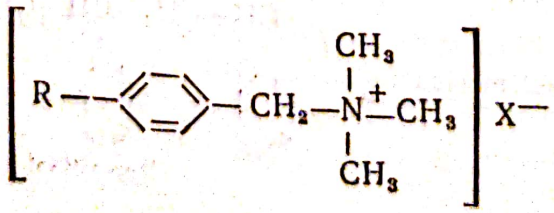
$$R—SO_3H + H_2O \rightleftharpoons R—SO_3^- + H_3O^+$$

Dar, spre deosebire de electroliții obișnuiți, aici anionul este atașat scheletului polimer imobil și nu poate migra prin faza apoasă din interiorul porilor rășinii. Această fixare a anionului reduce mobilitatea cationului H_3O^+. Se menține astfel o electroneutralitate în interiorul rășinii și ionii H_3O^+ nu vor părăsi particola de rășină pînă cînd nu va fi înlocuit cu un alt cation. Simbolic un asemenea schimbător este scris HR, în care R este restul organic, adică macroionul insolubil în apă.

Alte grupări acide, ce pot fi grefate la scheletul polimerului sînt :

$$—COOH,\ —PO(OH)_2,\ —OH\ (fenolic)\ \text{ș.a.}$$

Introducerea de grupări bazice într-un polimer va conduce la un anionit. Unul dintre cei mai cunoscuți schimbători de anioni este reprezentat astfel :



în care:

X^- este un anion (OH^-, Cl^- sau NO_3^-).

Ionul care nu este fixat la scheletul polimerului este numit ion contrar (ca de exemplu, X^-).

Un anionit se reprezintă simbolic RCl, ROH sau RNO_3.

Tot ca grupări bazice pot funcţiona şi următoarele grupări ionogene:

$$-NH_2, \quad =NH \equiv N.$$

Proprietăţi generale ale schimbărilor de ioni.

Schimbul ionic depinde de o serie de factori, legaţi direct de structura răşinei schimbătoare de ioni.

— *Gradul de reticulare* al macromoleculei răşinii, indică rigiditatea structurii sale şi este determinat de numărul de legături transversale dintre lanţurile polimere, adică de concentraţia monomerilor care formează punţi. În răşinile polistirenice, gradul de reticulare se exprimă prin procentul de divinilbenzen în amestecul de stiren-divinilbenzen polimerizat. Gradul de reticulare determină gradul de îmbibare al răşinii.

Procentul mic în divinilbenzen indică un grad de reticulare mic (porii răşinii au dimensiuni mari) şi în acest caz, schimbul ionic este mai rapid, dar nu este selectiv. Un procent mare în divinilbenzen indică un grad de reticulare mare, răşinile au o rezistenţă mecanică mare (porii sînt mici), sînt mai selective, iar procesul de schimb ionic decurge mult mai lent.

— *Porozitatea* este dată de dimensiunile porilor care la rîndul lor sînt determinate în general, de gradul de reticulare şi în special de metoda de preparare a schimbătorului de ioni.

Dimensiunile porilor stau la baza efectului de sitare al ioniţilor, care sînt permeabili numai pentru ioni sau molecule de anumite dimensiuni, mai mici decît ai porilor proprii,. Răşinile cu pori mai mici sînt mai selective.

— *Granulaţia* este reprezentată prin dimensiunile particolelor de răşină şi joacă un rol important în viteza de stabilire a echilibrului de schimb ionic. Cu cît granulele sînt mai mici, cu atît suprafaţa de contact cu ionii din soluţie este mai mare şi astfel, echilibrul de schimb se realizează cu viteză mai mare.

— *Capacitatea de schimb* reprezintă cantitatea maximă de ioni, exprimată în miliechivalenţi, pe care un gram de schimbător uscat în formă de cationit sau de anionit este capabil să o schimbe cu ionii din soluţie.

Capacitatea de schimb depinde de grupările ionogene grefate pe macromoleculă, de gradul de reticulare, de porozitatea şi granulaţia schimbătorului, de afinitatea şi gradul de ionizare al grupărilor ionogene, precum şi de natura ionilor care se schimbă.

8.8.2. Echilibrul de schimb ionic.

Se presupune o răşină ce conţine ionul contrar B, introdusă într-o soluţie în care există ionul A, de aceiaşi sarcină cu B. Ionul B se poate schimba cu ionul A, avînd loc următoarea reacţie de schimb:

$$\underset{\text{Faza soluţie}}{A} + \underset{\text{Faza răşină}}{RB} \rightleftharpoons \underset{\text{Faza răşină}}{RA} + \underset{\text{Faza soluţie}}{B}$$

La atingerea echilibrului, se poate scrie:

$$\frac{a_{A_r} \cdot a_{B_s}}{a_{B_r} \cdot a_{A_s}} = K \qquad (1)$$

în care:

a_{A_r} este activitatea ionului A, în faza răşină;
a_{A_s} — activitatea ionului A, în faza soluţie;
a_{B_r} — activitatea ionului B, în faza răşină;
a_{B_s} — activitatea ionului B, în faza soluţie.

Introducînd concentraţiile, constanta echilibrului de schimb poate fi scrisă:

$$\frac{[A]_r \cdot [B]_s}{[B]_r \cdot [A]_s} \cdot \frac{f_{A_r} \cdot f_{B_s}}{f_{B_r} \cdot f_{A_s}} = K \qquad (2)$$

în care:

K este constanta termodinamică;
f_{A_r} şi f_{A_s} sînt factorii de activitate ai ionului A, în faza răşină şi faza soluţie;
f_{B_r} şi f_{B_s} — factorii de activitate ai ionului B, în faza răşină şi faza soluţie.

Din nefericire, nu se pot determina factorii de activitate ai constituenţilor în faza răşină (f_{A_r} şi f_{B_r}) aşa de simplu cum se determină în faza apoasă (cu ajutorul relaţiilor D e b y e-H ü c k e l) şi de aceea, relaţia (2) nu se poate utiliza. Se vor exprima concentraţiile constituenţilor din faza răşină prin fracţii molare, iar concentraţiile constituenţilor din faza soluţie, prin molalităţi. Această expresie se poate scrie deci, astfel:

$$K = \frac{Y_{A_r} \cdot (B)_s}{Y_{B_r} \cdot (A)_s} \cdot \frac{f_{A_r} \cdot f_{B_s}}{f_{B_r} \cdot f_{A_s}} \qquad (3)$$

în care:

Y_{A_r} şi Y_{B_r} sînt concentraţiile în fracţii molare;
$(B)_s$ şi $(A)_s$ — concentraţiile în molalităţi.

Scanned with OKEN Scanner

Prin înlocuirea raportului concentraţiilor cu Q_s, se obţine:

$$K = Q_s \cdot \frac{f_{Ar} \cdot f_{Bs}}{f_{Br} \cdot f_{As}} \tag{4}$$

în care:

Q_s este denumit *coeficient de selectivitate.*

Unii autori utilizează termenul de coeficient de selectivitate, cînd se referă la produsul dintre Q_s şi raportul coeficienţilor de activitate ai ionilor în soluţie, adică:

$$Q_{sf} = Q_s \cdot \frac{f_{Bs}}{f_{As}} = K \frac{f_{Br}}{f_{Ar}} \tag{5}$$

La concentraţii mici ale ionilor din soluţie, $Q_{sf} \simeq Q_s$, deoarece valorile coeficienţilor de activitate tind către 1.

Din relaţia (5) reiese că, atunci cînd Q_{sf} este mare, răşina manifestă preferinţă pentru ionul A, iar dacă Q_{sf} este mic, selectivitatea răşinei este îndreptată spre ionul B. Selectivitatea răşinii nu trebuie înţeleasă în mod absolut, adică nu se poate vorbi despre tendinţa unei răşini de a selecta un anumit ion, fără să se noteze că exista deja un alt ion în răşină; în realitate, există de fapt, tendinţa unei selecţii de schimb. Tendinţa răşinii de a selecţiona ionul A, va fi diferită atunci cînd în faza răşină se află un alt ion C (ca ion contrar) în locul ionului B.

Raportul de distribuţie. Se poate lua totuşi, drept referinţă, un anumit ion reţinut pe răşină şi în felul acesta se poate înşirui o serie de ioni în funcţie de raportul de distribuţie, care în cazul de faţă este dat de relaţia:

$$D = \frac{\text{concentraţia ionului din răşină}}{\text{concentraţia aceluiaşi ion din soluţie}} \tag{6}$$

Unităţile convenţionale ale lui D sînt:

$$\frac{\text{Cantitate/kg de răşină uscată}}{\text{Cantitate/litru de soluţie}}$$

Termenul de cantitate poate fi exprimat în mg, moli sau în orice altă unitate de masă, deoarece în raportul de distribuţie se simplifică.

Aspectul important al schimbătorilor de ioni, constă firesţe, în selectivitatea lor; valorile lui D sînt diferite pentru ioni diferiţi şi astfel se pot realiza separări pe răşini schimbătoare de ioni.

Scanned with OKEN Scanner

8.8.3. Teorii ale procesului de schimb ionic.

Schimbul ionic este un proces complicat și nu a fost elaborată o teorie unică care să explice toate tipurile de procese legate de schimbul ionic.

Moleculele neutre, atunci cînd străbat o rășină, pot intra în porii rășinei, fără a fi reținute puternic și de aceea se pot spăla cu apă sau cu un alt dizolvant.

Ionii, însă, datorită sarcinii lor sînt reținuți de către rășină prin forțe mai puternice. Substanțele dizolvate, care nu sînt reținute puternic, se spune că sînt sorbite, iar fenomenul se numește *sorbție* (adsorbție și desorbție). S-a căutat să se explice schimbul ionic tocmai prin acest proces de sorbție, făcîndu-se analogie cu procesele de adsorbție ale gazelor.

În majoritatea cazurilor, procesul de schimb ionic decurge reversibil ca o reacție de dublu schimb obișnuită din soluție. Complexitatea fenomenului de schimb ionic face însă imposibilă integrarea corectă a schimbului ionic ca o reacție de schimb obișnuită. Au mai fost emise și alte teorii pentru explicarea procesului de schimb ca: teoria rețelei cristaline, teoria stratului dublu electric și teoria echilibrului de membrană a lui D o n n a n.

Teoria rețelei cristaline consideră o structură cristalină pentru schimbător (în special în cazul schimbătorilor anorganici). După această teorie, rețeaua cristalină este alcătuită din ioni, ionii de la suprafața cristalului avînd o stare specială, deoarece asupra lor acționează forțe de atracție mai mici decît asupra celor din interiorul rețelei cristaline. În felul acesta, se poate explica posibilitatea de desprindere a ionilor de la suprafață, care pot apoi să difuzeze în soluția electrolitului cu care vine în contact, ca după aceea să poată fi înlocuiți de ioni cu același fel de sarcină din soluție.

Teoria echilibrului de membrană a lui D o n n a n. După această teorie, schimbătorii de ioni sînt comparați cu soluții concentrate de electroliți polimoleculari, închise într-o membrană semipermeabilă. Drept membrană este considarată însăși suprafața granulei de rășină, care lasă să treacă ionii cu dimensiuni mici (cationii și anionii anorganici) și rămîne impermeabilă pentru radicalii R ai ionitului, ce au dimensiuni mari.

Teoria stratului dublu electric explică procesele de schimb ionic, admițînd că, straturile cu sarcini electrice de la suprafața rășinii, se schimbă datorită deplasării fazei lichide (soluția ionului care se schimbă) de-a lungul suprafeței solidului (rășina) și astfel, lichidul, antrenează o parte din ionii aflați în stratul de ioni contrari, ceea ce face ca sistemul să nu fie neutru din punct de vedere electric. Pentru menținerea neutralității electrice, o cantitate echivalentă de ioni cu aceiași sarcină, trec din electrolit în stratul de contra ioni.

8.8.4. Factorul de selectivitate al unei rășini.

Acest factor depinde în primul rînd de sarcina ionică și de raza ionilor. Într-o serie de ioni, care pot acționa ca ioni contrari în procesul de schimb, rășina

Scanned with OKEN Scanner

preferă ionul cu sarcină mai mare. Astfel, utilizînd o răşină de tip cationit HR, capacitatea de schimb va descreşte în ordinea:

$$Th^{4+} > Al^{3+} > Ca^{2+} > Na^{+}$$

În mod obişnuit, sarcina ionilor aduce indicaţii practice în ceea ce priveşte posibilitatea de separare a ionilor, existînd însă şi excepţii.

Pentru o serie de ioni cu aceiaşi sarcină, răşina poate prezenta selectivitate în funcţie de raza ionilor. De exemplu, în grupa ionilor metalelor alcaline s-a stabilit următoarea ordine de selectare cu o răşină cationică:

$$Cs^{+} > Rb^{+} > K^{+} > Na^{+} > Li^{+}$$

Factorul de selectivitate, în acest caz, este raza ionului şi cu cît raza ionică este mai mică, pentru aceiaşi sarcină, cu atît acel ion va fi mai puternic reţinut de către răşină. Comportarea schimbului ionic este determinată de raza ionului, în starea lui existentă în soluţie, adică în stare de hidratare.

8.8.5. Tehnica schimbului ionic.

Pentru realizarea experimentală se utilizează coloane de schimbători de ioni (Fig. 86).

În general, conducerea unei astfel de experienţe include introducerea probei pe la partea de sus a tubului coloanei cu răşina schimbătoare de ioni, după care urmează eluarea constituenţilor probei printr-o scurgere continuă a fazei lichide mobile (eluentul). Dacă viteza de scurgere este constantă, (şi nu prea mare) şi dacă D, pentru un anumit constituent, este constant, independent de concentraţia constituentului, curba de eluare are aproximativ aliura unei curbe de tip *Gauss*, aşa cum este arătat în figura 87.

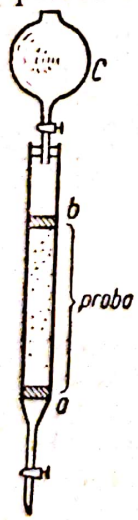


Fig. 86. Coloană utilizată în schimbul ionic:
a — masă poroasă sau vată de sticlă; *b* — vată de sticlă+bile de sticlă; *c* — pîlnie pentru introducerea eluentului.

O asemenea curbă, se obţine prin analiza constituentului în diferite volume de eluat. Aceasta se poate realiza, fie trecînd soluţia de eluat (care se scurge din coloană) într-un sistem detector sau colectînd fracţiuni de eluat într-o serie de vase pentru a se face analiza printr-o metodă adecvată.

Abscisa din figura 87 poate să reprezinte timpul sau volumele de eluat. Aşa după cum reiese din curba de eluţie, se poate stabili volumul (v_{max}) la care se atinge concentraţia maximă C_{max} în constituent din soluţia de eluat. Lăţimea β corespunde unei anumite înălţimi $\frac{1}{e} \cdot C_{max}$, în care este l baza logaritmilor naturali.

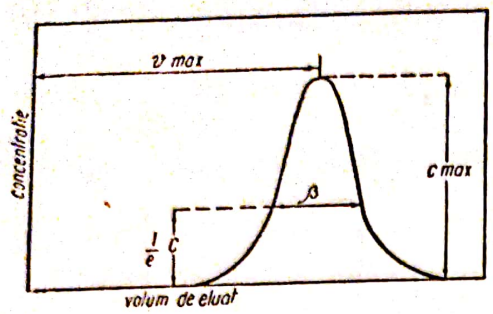


Fig. 87. Curba de eluție a unui ion, într-o coloană cu schimbători de ioni

Procedeul de lucru este următorul. Se calculează cantitatea de schimbător necesară pentru reținerea ionului sau ionilor din soluția ce se analizează. Se va lua o cantitate ceva mai mare decît cea teoretică, pentru siguranța unei separări practic complete. Se introduce schimbătorul în apă distilată (15—20 ore) pentru umflare (îmbibare cu apă). Dacă nu s-ar face umflarea schimbătorului, atunci la trecerea soluției ce se analizează, s-ar putea sparge coloana. Schimbătorul umflat este introdus în coloană; el trebuie să ocupe cam 2/3 din lungimea coloanei. Coloanele obișnuite din laborator sînt confecționate din tuburi de sticlă sau plexiglas. Cea mai simplă coloană este formată dintr-un tub de sticlă, prevăzut la partea inferioară cu un robinet, iar la cea suprioară cu o pîlnie pentru introducerea eluentului (Fig. 86). După ce s-a introdus în coloană rășina schimbătoare de ioni, se trece prin coloană, cu viteza indicată de metoda de lucru, soluția sau dizolvantul pentru transformarea schimbătorului de ioni în forma dorită (cationit sau anionit).

Se trece, apoi, soluția ce se analizează. În funcție de numărul constituenților soluției se pot întîlni mai multe cazuri: soluția să conțină doi sau mai mulți constituenți. În primul caz, separarea se poate realiza ușor, prin alegerea unui schimbător care să rețină numai unul dintre ioni; celălalt nefiind reținut trece în eluat. În cazul în care, toți ionii dintr-o soluție cu mai mulți constituenți au afinitate pentru schimbătorul folosit, se vor reține toți acești ioni în ordinea descrescătoare a afinității lor față de rășină. După aceea, se face spălarea coloanei cu anumite soluții pentru a îndepărta complet ionii nereținuți. Pentru separarea ionilor reținuți pe coloană, se trec cantități convenabil alese de eluenți specifici pentru eluarea ionilor. De regulă, eluarea se face invers reținerii ionilor; ionii reținuți ultimii, vor fi eluați primii ș.a.m.d.

8.8.6. Aplicații ale schimbului ionic.

Printre primele aplicații ale schimbătorilor de ioni a fost *deionizarea apei*. Atunci cînd apa conține dizolvați diverși electroliți, se poate trece printr-o coloană cu un schimbător acid puternic în forma hidrogen RH, și astfel, rășina va reține cationii din apă și va ceda eluentului ionii de hidrogen. Dacă apa este trecută apoi printr-o coloană cu schimbător puternic bazic, în forma hidroxil, ROH, rășina va reține anionii și va elibera ionii OH^-. Ionii hidrogen și cei hidroxil se vor combina formînd apă și astfel, se purifică apa de ionii străini.

Mult mai eficient este procedeul prin care se trece apa printr-o singură coloană ce conține un amestec de cationit și anionit, în care vor avea loc procesele:

$$RH + M^+ \rightleftharpoons RM + H^+ \searrow$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad H_2O$$
$$ROH + N^- \rightleftharpoons RN + OH^- \nearrow$$

Echilibrul de schimb este deplasat în partea dreaptă și deionizarea este mult mai completă decît în cazul cînd cele două rășini sînt în coloane separate. Apa deionizată, obținută cu ajutorul rășinilor schimbătoare de ioni, este în general, mai săracă în electroliți decît cea mai bună apă distilată.

Purificarea reactivilor. Soluțiile apoase de neelectroliți pot fi eliberate de impuritățile ionice cu ajutorul schimbătorilor de ioni. De asemenea, ionii cu rază mică pot fi îndepărtați din polielectroliți (ca proteinele) cu ajutorul rășinilor cu pori suficient de mici pentru a opri moleculele mari să pătrundă în pori.

Concentrarea urmelor. Uneori se cere să se facă analiza unor constituenți pe probe în care ei se găsesc în urme. Pentru a putea fi determinați este necesar să se realizeze o concentrare a lor. (ca de exemplu, urme de ioni metalici în apă). Trecîndu-se volume mari de apă peste coloane cu rășini schimbătoare de ioni, adecvate, vor fi reținuți ionii metalici care apoi sînt eluați din rășină cu un volum mic de eluent puternic acid.

Separarea ionilor care interferă. Cu ajutorul rășinilor schimbătoare de ioni se poate întîlni destul de simplu un ion care interferă cu altul inofensiv. De exemplu, ionul fosfat interferă în unele metode la determinarea fierului. Prin trecerea soluției peste un schimbător anionic în forma clor, ionul fosfat este schimbat cu ionul clor și astfel, eliminată interferența.

Separări. Rășinile schimbătoare de ioni servesc la efectuarea de separări făcute atît în scop analitic, cît și în scop preparativ. Astfel, ionii elementelor din grupa pămînturilor rare, care au proprietăți chimice foarte apropiate, au putut fi separați prin acest procedeu.

Combinarea schimbului ionic cu diverse procedee chimice a condus la foarte multe separări.

Una dintre posibilitățile interesante de separare ale ionilor poate fi realizată prin complexarea lor. Datorită diferenților de stabilitate ale complecșilor formați se pot obține separări nete ale cationilor, fie pe o rășină schimbătoare de cationi, fie pe o rășină schimbătoare de anioni.

Scanned with OKEN Scanner

Bibliografie

1. Armeanu N. V., Bucurenciu E. şi Vlăţoiu Gh., *Chimie analitică (vol. I şi II)*, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1962.
2. Armeanu N. V., *Chimie analitică* (note de curs), Litografia Învăţământului Bucureşti 1954.
3. Alexeevski V. E., Golţ K. R., Musakin P. A., *Analiza cantitativă*, traducere din l. rusă, Editura tehnică, Bucureşti 1955.
4. Alexeyev V., *Quantitative Analysis*, A Textbook Foreign Languages Publishing House-Moscow.
5. Alimarin P. I., Frid L. B., *Microanaliza chimică cantitativă*, trad. din l. rusă, Editura tehnică, Bucureşti 1962.
6. Benedetti A. A. Pichler, *Essentials of quantitative analysis*, The Ronald Press Comp., New York 1956.
7. Biltz H., Boltz W., *Ausführung quantitativer Analysen*, 5, Aufl. Verlag S. Hirzel, Zürich 1947.
8. Brunck O., Lissner A., *Quantitative Analyse*, Verlag, Th. Steinkopf, Dresden-Leipzig 1950.
9. Charlot G., *Les Méthodes de la Chimie Analytique, Analyse quantitative Minerale*, Masson et C-ie, Paris 1961.
10. Charlot G., *L'analyse qualitative et les réactions en solution*, Masson et C-ie, Paris 1957.
11. Day and Underwood, *Quantitative Analysis*, Prentice-Hall, Inc., New Jersey 1958.
12. Day and Underwood, *Quantitative Analysis*, Prentice-Hall, Inc., New Jersey 1967.
13. Dîmov M. A., *Analiza tehnică a minereurilor şi metalelor*, trad. din l. rusă, Editura tehnică, Bucureşti 1952.
14. Duval Cl., *Inorganic thermogravimetric analysis*, Elsevier Publ. comp. Amsterdam-London 1953.
15. Enea O., *Metode fizice de analiză în Chimia analitică*, Centrul de documentare al Industriei Chimice şi Petroliere, Bucureşti 1970, vol. II.
16. Erdey L., *Theorie und Praxis der gravimetrischen Analyse*, Akademiai kiadó, Budapest 1964.
17. Feigl F., *Chemistry of specific selective and sensitive reactions*, Academic Press, Inc., New York 1949.
18. Fresenius W., Jander G., *Handbuch der analytischen Chemie, Teil III Quantitative Bestimmungs- und Trennungsmethoden*, Springer Verlag, Berlin, Kontinuierlich erscheinende Werke, angefangen 1940.
19. Iaroslavtev A. A., *Exerciţii şi probleme de Chimie analitică*, trad. din l. rusă, Editura tehnică, Bucureşti 1960.
20. Kolthoff M. I., Elving J. P., *Treatise on Analytical Chemistry*, The Interscience Encyclopedia, Inc, New York
12. Korenman M. I., *Microanaliza chimică cantitativă*, trad. din l. rusă, Editura tehnică, Bucureşti 1951.

Scanned with OKEN Scanner

22. Lealikov I., *Metode fizico-chimice de analiză*, trad. din l. rusă, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti 1963.
23. Macarovici C., *Chimie analitică cantitativă, Gravimetria*, Editura tehnică, Bucureşti 1959.
24. Musakin P. A., Hrapkovski I. A., Saikind P. S., Efros M. S., *Culegere de probleme de analiză cantitativă*, trad, din l. rusă, Editura tehnică Bucureşti 1955.
25. Popa Gr., Moldoveanu S., *Analiza chimică cantitativă cu reactivi organici*, Editura tehnică, Bucureşti 1969.
26. Prodinger W., *Organische Fällungsmittel in der quantitativen Analyse*, Verlag, F. Enke, Stuttgart 1954.
27. Rüdisüle A., Nachweis, *Bestimmung und Trennung der chemischen Elemente I-VII*, Akademische Buchhandlung von Max Dreschsel, Bern 1912-1929.
28. Teodorescu M. Gr., *Manual de Chimie analitică cantitativă*, Litografia şi Tipografia Învăţământului, Bucureşti 1957.
29. Teodorescu N. N., *Lucrări practice de analiză cantitativă (gravimetria şi volumetria)*, Bucureşti 1968.
30. Treadwell P. F., *Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie I, Qualitative Analyse*, 20, Aufl. II, *Quanttitative Analyse* 11, Aufl. F. Deuticke, Wien 1946.
31. Treadwell D. W., *Tabellen und Vorschriften zur quantitativen Analyse 2*, Aufl F. Deuticke, Wien 1947.
32. Todor D., *Metode fizice de analiză in Chimia analitică*, Centrul de documentare al Industriei Chimice şi Petroliere, Bucureşti 1970, vol. I.
33. Wilson L. C., W. D., *Comprehensive Analytical Chemistry*, Elsevier, Publishing Company, Amsterdam-London, New York, Princeton 1959.

Scanned with OKEN Scanner

Ionul	Agentul de precipitare	Mediul de precipitare	Forma precipitată	Produsul de solubilitate
Li^+	HCl	acid	—	—
	H_2SO_4	acid	—	—
	Na_2HPO_4	amoniacal	Li_3PO_4	—
	Na-aluminat	alcalin	Li-aluminat	—
	$Zn(UO_2)_3(CH_3COO)_8$	—	$LiZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9$	—
	$(CH_2)_6N_4$(hexametilen tetramina) + $K_3[Fe(CN)_6]$	în acetonă	$2Li_3[Fe(CN)_6]\cdot K_3[Fe(CN)_6]\cdot 5(CH_2)_6N_4.6H_2O$	—
	$[HOCH_2CH_2N(CH_3)_3]_3PO_4$ (colinfosfatul)	—	Li_3PO_4	—
	$NH_4OOCC_{17}H_{35}$ (stearatul de amoniu)	—	$LiOOCC_{17}H_{35}$	—
Na^+	HCl	acid	—	—
	H_2SO_4	acid	—	—
	$Zn(UO_2)_3)CH_3COO)_8$	acid acetic	$NaZn(UO_2)_3)CH_3COO)_9.6,5H_2O$	—
	$Mg(UO_2)_3(CH_3COO)_8$	acid acetic	$NaMg(UO_2)_3(CH_3COO)_9.6,5H_2O$	—
	$CsNO_2+Bi(NO_2)_3$	neutru	$Cs_9Na_6[Bi(NO_2)_6]_5$	—
	$C_6H_5CH(OCH_3)COOH$ (acidul metoxifenil acetic)	—	$C_6H_5CH(OCH_3)COOH\cdot C_6H_5CH(OCH_3)COONa$	—

Scanned with OKEN Scanner

Temperatura de uscare sau de calcinare, în °C	Forma cîntărită	Forma determinată	Factorul gravimetric	Observaţii
175-606	LiCl	Li^+ Li_2O Li_2SO_4	0,1637 0,3521 1,2967	Prin tratarea sărurile de litiu cu acid clorhidric şi evaporare
160-900	Li_2SO_4	Li^+ Li_2O LiCl	0,1262 o,2718 0,7712	Prin evaporare la uscare cu acid sulfuric
450-900	Li_3PO_4	Li^+ Li_2O LiCl Li_2SO_4	0,1797 0,3869 1,0981 1,4239	—
470-900	$2Li_2O.5Al_2O_3$	Li^+	0,4873	—
în vid la temp. camerii	$LiZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9$	Li^+	0,0049	Precipitatul se lasă 24 ore pentru maturare
50	$2Li_3[Fe(CN)_6]\cdot K_3[Fe(CN)_6]\cdot 5(CH_2)N_46H_2O$	Li^+	0,0204	—
30-900	Li_3PO_4	Li^+	0,1797	—
în vid la temperat. camerii	$LiOOCC_{17}H_{35}$	Li^+	0,0240	Final se spală cu alcool şi eter absolut
400—800	NaCl	Na^+ Na_2O Na_2SO_4	0,3934 0,5302 1.2152	Prin evaporare cu acid clorhidric
650—800	Na_2SO_4	Na^+ Na_2O NaCl	0,3237 0,4364 0,8229	Prin evaporare cu acid sulfuric
105	$NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9\cdot 6H_2O$	Na^+	0,0149	Se lasă pentru maturare 24 ore
130—220	$NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9$	Na^+	0,0161	
360—600	$Na_2U_2O_7.2ZnU_2O_7$	Na^+	0,0237	
400—700	$Na_2U_2O_7.2MgU_2O_7$	Na^+	0,0247	Se lasă pentru maturare 24 ore
În vid, la temperat. camerii	$Cs_9Na_6[Bi(NO_2)_6]_5$	Na^+	0,3182	Se spală final cu alcool şi eter absolut
105	$C_6H_5CH(OCH_3)COOH\cdot C_6H_5CH(OCH_3)COONa$	Na^+	0,0678	—

Scanned with OKEN Scanner

Ionul	Agentul de precipitare	Mediul de precipitare	Forma precipitată	Produsul de solubilitate
K^+	HCl	acid	—	—
	H_2SO_4	acid	—	—
	$H_2[PtCl_6]$	Slab acid	$K_2[PtCl_6]$	1.10^{-5}
	$HClO_4$ + alcool etilic (sau amestec de alcool și acetat de etil)	acid	$KClO_4$	—
	$Na[B(C_6H_5)_3]$ (tetrafenilboratul de sodiu sau kelignost)	acid clorhidric	$K[B(C_6H_5)_4]$	$2.25.10^{-8}$
	$HC_{12}H_4N_7O_{12}$ (dipicrilamina)	slab alcalin	$KC_{12}H_4N_7O_{12}$	—
	$Na_3[Co(NO_2)_6]$	neutru	$K_2Na[Co(NO_2)_6]\cdot 3H_2O$	2.10^{-11}
	$HOOC(CHOH)_2COOH$	$pH=4—5$	$KCOO(CHOH)_2COOH$	3.10^{-4}
	$NaC_7H_5ClNO_2SO_3$ (Sarea de sodiu a acidului 2-cloro-3-nitro-toluen-5-sulfonic)	neutru	$KC_7H_5ClO_5SN$	—
	$C_6H_2(NO_2)_3OH$ (Acidul picric)	—	$KC_6H_2O_7N_3$	—
Rb^+ și Cs^+	$Na_2Ag[Bi(NO_2)_6]$	—	$Rb_2(Cs_2)Ag[Bi(NO_2)_6]$	—
Cu^{2+}	Electroliză	Acid (acid sulfuric sau azotic) ori în mediu de KCN	Cu	—
	$KSCN+Na_2SO_3$ (sau soluție în apă de SO_2)	acid	CuSCN	$1,6.10^{-11}$

Scanned with OKEN Scanner

Temperatura de uscare sau de calcinare, în °C	Forma cîntărită	Forma determinată	Factorul gravimetric	Observații
220—600	KCl	K^+ K_2O KNO_3	o,5244 0,6317 1,3561	Prin evaporare cu acid clorhidric
400—900	K_2SO_4	K^+ K_2O KCl	0,4488 0,5405 0,8557	Prin evaporare cu acid sulfuric
100—220	$K_2[PtCl_6]$	K^+ K_2O KCl	0,1608 0,1931 0,3068	Hexacloroplatinatul de potasiu poate fi redus la platină metalică. Din cantitatea de platină se calculează cantitatea de potasiu
70—650	$KClO_4$	K^+ K_2O KCl	0,2822 0,3399 0,5381	Prin evaporări repetate cu acid percloric.
105	$K[B(C_6H_5)_4]$	K^+ K_2O	0,1091 0,1314	—
110	$KC_{12}H_4N_7O_{12}$	K^+	0,0819	—
în vid, la temperatura camerii	$K_2Na[Co(NO_2)_6] \cdot 3H_2O$	K^+	0,2316	Spălare cu alcool și eter
105	$KCOO(CHOH)_2COOH$	K^+	0,2078	—
105	$KC_7H_5ClO_5SN$	K^+	0,1349	—
în vid, la temperatura camerii	$KC_6H_2O_7N_3$	K^+	0,1464	Spălare cu alcool și eter
în vid, la temperatura camerii	$Rb(Cs_2)Ag[Bi(NO_2)_6]$			Final se spală cu alcool și eter absolut
în flacără sau în etuvă la 105°C	Cu	Cu^{2+}	1,0000	Electroliza în mediu acid conduce la rezultate foarte bune
temp. camerii pînă la 200°C	CuSCN	Cu^{2+} CuO	0,5224 0,6540	Pentru reducere se mai poate utiliza și sulfatul feros
peste 900°C	CuO	Cu^{2+}	0,7988	

Scanned with OKEN Scanner

Ionul	Agentul de precipitare	Mediul de precipitare	Forma precipitată	Produsul de solubilitate
Cu^{2+}	H_2S sau CH_3CSNH_2	acid	CuS	$8{,}5.10^{-45}$
	$Na_2S_2O_3$	acid	Cu_2S	$2\cdot10^{-47}$
	NaOH sau KOH	soluția inițială are pH=5	$Cu(OH)_2$	$1{,}4.10^{-19}$
	$KJ+Na_2SO_3$ (sau soluție de SO_2)	acid	CuJ	5.10^{-12}
	$C_5H_5N+NH_4SCN$ (piridina)	slab alcalin	$Cu(C_5H_5N)_4(SCN)_2$	—
	$C_5H_5N+Cr_2O_7^{2-}$	slab alcalin	$Cu(C_5H_5N)_4Cr_2O_7$	—
	$H_2N—CH_2\cdot$ $\cdot CH_2—NH_2+HgJ_4^{2-}$ (etilendiamina)	—	$[CuC_2H_4(NH_2)_2][HgJ_4]$	—
	$H_2NCH_2CH_2CH_2NH_2+$ $[HgJ_4]^{2-}$	—	$[CuC_3H_6(NH_2)_2][HgJ_4]$	—
	$H_2NC_6H_4NH_2+HgJ_4^{2-}$ (o-fenilendiamina)	—	$[CuC_6H_4(NH_2)_2][HgJ_4]$	—
	$C_6H_5CNOHCHOHC_6H_5$ (α-benzoinoxima)	amoniacal	$Cu(C_{14}H_{11}O_2N)$	—
	$C_6H_4OHCHNOH$ (salicilaldoxima)	neutru	$Cu(C_7H_6O_2N)_2$	—
	C_9H_6OHN (8-hidroxichinolina sau oxina)	pH cuprins între 2,7—9	$Cu(C_9H_6ON)_2$	—
	$C_9H_4Cl_2OHN$ (5,7-dicloroxina)	—	$Cu(C_9H_4Cl_2ON)_2$	—
	$C_9H_4Br_2OHN$ (5,7-dibromoxina)	—	$Cu(C_9H_4Br_2ON)_2$	—
	C_9H_4JOHN (5,7-di-iodoxina)	—	$Cu(C_9H_4J_2ON)_2$	—
	C_9H_6NCOOH (acid chinaldinic)	Acid (acid sulfuric sau acetic) pH cuprins între 1,5—6,9	$Cu(C_9H_6NCOO)_2H_2O$	—

Scanned with OKEN Scanner

Temperatura de uscare sau de calcinare, în °C	Forma cîntărită	Forma determinată	Factorul gravimetric	Observaţii
400—600	Cu_2S	Cu^{2+}	0,7985	Pentru menţinerea sulfurii cuproase se face calcinarea în curent de H_2.
700—900	CuO	Cu^{2+}	0,7988	
700—940	CuO	Cu^{2+}	0,7988	În lipsa sărurilor de amoniu
peste 900	Cu_2O	Cu^{2+}	0,8879	
temp. camerei pînă la 280°C	CuJ	Cu^{2+}	0,3336	—
490—920	CuO	Cu^{2+}	0,7988	
în vid, la temperatura camerei	$Cu(C_5H_5N)_4(SCN)_2$	Cu^{2+}	0,1880	Se spală cu puţin alcool şi eter absolut
în vid, la temperat. camerei	$Cu(C_5H_5N)_4Cr_2O_7$	Cu^{2+}	0,1065	Se spală cu alcool şi eter absolut
în vid, la temperatura camerei	$[CuC_2H_4(NH_2)_2][HgJ_4]$	Cu^{2+}	0,0762	Se spală cu alcool şi eter absolut
120	$[CuC_3H_6(NH_2)_2][HgJ_4]$	Cu^{2+}	0,0746	—
în vid, la temp. camerei	$[CuC_6H_4(NH_2)_2]\cdot[HgJ_4]$	Cu^{2+}	0,0717	Final se spală cu alcool şi eter absolut
120	$Cu(C_{14}H_{11}O_2N)$	Cu^{2+}	0,2200	—
105—110	$Cu(C_7H_6O_2N)_2$	Cu^{2+}	0,1892	—
60—270	$Cu(C_9H_6ON)_2$	Cu^{2+}	0,1806	Se usucă la 130 °C sau se calcinează la 900 °C, cînd trece în oxid
peste 834	CuO	Cu^{2+}	0,7988	
105—110	$Cu(C_9H_4Cl_2ON)_2$	Cu^{2+}	0,2282	—
150	$Cu(C_9H_4Br_2ON)_2$	Cu^{2+}	0,0952	—
105—110	$Cu(C_9H_4J_2ON)_2$	Cu^{2+}	0,0743	—
105—110	$Cu(C_9H_6NCOO)_2H_2O$	Cu^{2+}	0,1492	*p*H-ul optim de precipitare este 5,7
peste 940	CuO	Cu^{2+}	0,7988	

Scanned with OKEN Scanner

Ionul	Agentul de precipitare	Mediul de precipitare	Forma precipitată	Produsul de solubilitate
Cu^{2+}	$C_6H_5N \cdot NO \cdot OH$ (cupferona)	—	$Cu(C_6H_5N_2O_2)_2$	—
	$C_{10}H_7N \cdot NO \cdot OH$ (neocupferona)	—	$Cu(C_{10}H_7N_2O_2)_2$	—
	$C_6H_4NH_2COOH$ (acidul antranilic)	—	$Cu(C_6H_4NH_2COO)_2$	—
	$C_6H_3BrNH_2COOH$ (acidul 5-bromantranilic)	—	$Cu(C_6H_3BrNH_2COO)_2$	—
	$C_{10}H_7NHCOCH_2SH$ (tionalida)	—	$Cu(C_{12}H_{10}ONS)_2H_2O$	—
	C_6H_4NCSSH (2-mercaptobenztiazol)	—	$Cu(C_7H_4NS_2)_2$	—
Ag^+	HCl sau o clorură alcalină	acid (acid azotic)	AgCl	$1{,}1 \cdot 10^{-10}$
	HBr sau o bromură alcalină	acid (acid azotic)	AgBr	$4{,}1 \cdot 10^{-13}$
	electroliză	acid (acid azotic sau acid sulfuric)	Ag	—
	Acid ascorbic (vitamina C)	puternic acid (acid azotic)	Ag	—
	KJ	acid (acid azotic)	AgJ	$1.2 \cdot 10^{-16}$
	H_2S	acid	Ag_2S	$1{,}6 \cdot 10^{-45}$
	KSCN	—	AgSCN	$4{,}9 \cdot 10^{-11}$
	$H_2C_2O_4$		$Ag_2C_2O_4$	$5 \cdot 10^{-12}$
	K_2CrO_4		Ag_2CrO_4	$2 \cdot 10^{-12}$
	$C_6H_4N_2NH$ (1, 2, 3, — benzotriazolul)	neutru sau slab acid	$AgC_6H_4N_3$	—
	CS_2CH_2CONH (rodanina)	acid (acid azotic)	$AgC_3H_2ONS_2$	—
	C_7H_6NNH (1, 3 — benzimidazol)	neutru	$AgC_7H_5N_2$	—
	C_7H_5NSNH (2 — mercaptobenzimidazol)	neutru	$AgC_7H_5N_2S$	—

Scanned with OKEN Scanner

Temperatura de uscare sau de calcinare, în °C	Forma cîntărită	Forma determinată	Factorul gravimetric	Observații
70	$Cu(C_6H_5N_2O_2)_2$	Cu^{2+}	0,1881	—
80	$Cu(C_{10}H_7N_2O_2)_2$	Cu^{2+}	0,1451	—
120	$Cu(C_6H_4NH_2COO)_2$	Cu^{2+}	0,1892	—
120	$Cu(C_6H_3BrNH_2COO)_2$	Cu^{2+}	0,1278	—
110	$Cu(C_{12}H_{10}ONS)_2H_2O$	Cu^{2+}	0,1252	—
120	$Cu(C_7H_4NS_2)_2$	Cu^{2+}	0,1595	—
70—455	AgCl	Ag^+ $AgNO_3$	0,7526 1,1852	Precipitarea se face la cald sub agitare. Precipitatul se păstrează la întuneric
70—422	AgBr	Ag^+	0,5745	Precipitatul se păstrează la întuneric
în etuvă la 105°C	Ag	Ag^+	1,0000	—
Se usucă la 100°C și apoi se calc. la 500°C	Ag	Ag^+	1,0000	—
70—450	AgJ	Ag^+	0,4595	Precipitatul se păstrează la întuneric
500	Ag_2S	Ag^+	0,8706	—
temperatura camerei	AgSCN	Ag^+	0,6500	—
105—120	$Ag_2C_2O_4$	Ag^+	0,7103	—
105—120	Ag_2CrO_4	Ag^+	0,6503	—
110	$AgC_6H_4N_3$	Ag^+	0,4774	—
70	$AgC_3H_2ONS_2$	Ag^+	0,4494	—
110	$AgC_7H_5N_2$	Ag^+	0,4794	—
110	$AgC_7H_5N_2S$	Ag^+	0,4196	—

Scanned with OKEN Scanner

Ionul	Agentul de precipitare	Mediul de precipitare	Forma precipitată	Produsul de solubilitate
Ag^+	$C_6H_4NSC \cdot SH$ (2 — mercaptobenztiazolul)	—	$AgC_7H_4NS_2$	—
	$C_6H_5NCSSCSHN$ (bismutiol II)	—	$AgC_8H_5N_2S_3$	—
	$C_2H_5OCSSNa$ (xantogenat de sodiu)	—	$AgC_3H_5OS_2$	—
	$C_{10}H_7NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot SH$ (tioanolida)	—	$AgC_{12}H_{10}NOS$	—
	$C_6H_3(NO_2)_2SN$ (2,4—dinitro-1-tiocinatobenzen)	—	$AgC_6H_3N_2O_4S$	—
Au^{3+}	$FeSO_4$	acid (acid clorhidric) la cald	Au	—
	$H_2C_2O_4$ sau $(NH_4)_2C_2O_4$	slab acid (acid sulfuric)	Au	—
	H_2O_2	alcalin	Au	—
	HCHO	alcalin	Au	—
	$C_6H_8O_6$ (acid ascorbic)	acid (acid clorhidric)	Au	—
	$C_6H_6O_2$ (hidrochinonă)	acid (acid clorhidric)	Au	—
	Sn, Zn, sau Mg	acid	Au	—
	Electroliză	cianură alcalină	Au	—
	$C_{38}H_{78}O_4N_2NaBr$ (N,N-bromo-C-tetradecilbetainil-C-tetradecilbetaina)	acid (acid bromhidric)	$C_{38}H_{79}O_4N_2AuBr_4$	—
	C_9H_6OSNOH (di-2-tienilcetoxina)	pH=2,4—3	$Au(C_9H_6NO_2S)_2OH$	—
Be^{2+}	-soluții de amoniac -amoniac+tanin -săruri (azotat de amoniu, cianat de potasiu, benzoat de amoniu, hexametilen tetramină, carbonat de guanidină, amestec de iodură de potasiu -iodat de potasiu)	slab alcalin (pH=8,5)	$Be(OH)_2nH_2O$	$1 \cdot 10^{-20}$

Scanned with OKEN Scanner

Temperatura de uscare sau de calcinare, în °C	Forma cîntărită	Forma determinată	Factorul gravimetric	Observații
120	$AgC_7H_4NS_2$	Ag^+	0,3935	—
110	$AgC_8H_5N_2S_3$	Ag^+	0,3238	—
	$AgC_3H_5OS_2$	Ag^+	0,4709	—
500—800	Ag	Ag^+	1,0000	—
105	$AgC_6H_3N_2O_4S$	Ag^+	0,3513	—
600—900	Au	Au^{3+}	1,0000	Reducere
600—900	Au	Au^{3+}	1,0000	Reducere
600—900	Au	Au^{3+}	1,0000	Reducere
600—900	Au	Au^{3+}	1,0000	Reducere
600—900	Au	Au^{3+}	1,0000	Reducere
600—900	Au	Au^{3+}	1,0000	Reducere (soluția nu trebuie să conțină acid azotic)
600—900	Au	Au^{3+}	1,0000	Reducere
se usucă electrodul în etuvă la 110°C	Au	Au^{3+}	1,0000	Reducere (soluția se neutralizează cu Na_2CO_3)
85	$C_{38}H_{79}O_4N_2AuBr_4$	Au^{3+}	0,1801	—
în vid, la temperatura camerei	$Au(C_9H_6NO_2S)_2OH$	Au^{3+}	0,3123	—
1100—1200	BeO	Be^{2+}	0,3603	—

Scanned with OKEN Scanner

Ionul	Agentul de precipitare	Mediul de precipitare	Forma precipitată	Produsul de solubilitate
Be^{2+}	$(NH_4)_2HPO_4 + NH_3$	neutru	NH_4BePO_4	—
	$C_{13}H_{11}O_2N_2$ (N-benzoil-N-fenil-hidroxilamina)	*p*H 6—8	$Be(C_{13}H_{10}O_2N_2)_2$	—
Mg^{2+}	-$(NH_4)_2HPO_4$, -Na_2HPO_4, $Na(NH_4)_2PO_4$	NH_4Cl	$MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$	$2{,}5 \cdot 10^{-13}$
	C_9H_6OHN (8-hidroxichinolina sau oxina)	amoniacal (*p*H 9,5—12,7)	$Mg(C_9H_6ON)_2 4H_2O$	$2{,}5 \cdot 10^{-17}$
	$CH_3C_9H_5OHN$ (2-metil-oxina)	amoniacal	$Mg(C_{10}H_8ON)_2$	—
	$C_6H_5NHC_6H_4N_2C_6H_4 \cdot SO_3Na$ (tropeolina OO)	neutru	$Mg(C_{18}H_{14}O_3N_3S)_2$	—
	$H_2C_2O_4$	amoniacal	$MgC_2O_4 \cdot 2H_2O$	$8{,}6 \cdot 10^{-5}$
Ca^{2+}	$(NH_4)_2C_2O_4$ sau $K_2C_2O_4$	acid sau amoniacal	$CaC_2O_4 \cdot H_2O$	$2 \cdot 10^{-9}$
	H_2SO_4 sau amestec de NH_4Cl și $(NH_4)_2SO_4$	acid	$CaSO_4$	$6 \cdot 10^{-5}$
	HF	acid	CaF_2	$4 \cdot 10^{-11}$
	$(NH_4)_2MoO_4$	slab acid, neutru sau amoniacal	$CaMoO_4$	—
	$H_2C_4H_4O_6$	slab alcalin	$CaC_4H_4O_6 \cdot H_2O$	$7{,}7 \cdot 10^{-7}$
	C_9H_8OHN (8—hidroxichinolina sau oxina)		$Ca(C_9H_6ON)_2$	—
	$C_9H_4JOHNSO_3H$ (acidul 7-iod-8-hidroxi-chinolin-5-sulfuric)	soluție tampon acid acetic -acetat de sodiu (*p*H=4)	$Ca(C_9H_4JOHNSO_3)_2$ 10/3 H_2O	—
	$C_{10}H_7N_4O_4OH$ (acidul picrolonic)	neutru	$Ca(C_{10}H_7N_4O_5)_2 \cdot 7H_2O$	—

Scanned with OKEN Scanner

Temperatura de uscare sau de calcinare, în °C	Forma cîntărită	Forma determinată	Factorul gravimetric	Observaţii
peste 700	$Be_2P_2O_7$	Be^{2+} BeO	0,0939 0,2606	—
110	$Be(C_{13}H_{10}O_2N_2)_2$	Be^{2+}	0,0208	—
în vid, la temperat. camerei	$MgNH_4PO_46H_2O$	Mg^{2+}	0,0991	Pentru a se evita formarea hidroxidului de magneziu, se precipită în mediu acid şi apoi se adaugă NH_3
600—1000	$Mg_2P_2O_7$	Mg^{2+} MgO	0,2185 0,3623	
105	$Mg(C_9H_6ON)_2 \cdot 2H_2O$	Mg^{2+}	0,0675	În mod obişnuit se face uscare între 200—300°C şi se cîntăreşte oxinatul de magneziu anhidru
180—300	$Mg(C_9H_6ON)_2$	Mg^{2+}	0,0778	
peste 820	MgO	Mg^{2+}	0,6032	
200	$Mg(C_{10}H_8ON)_2$	Mg^{2+}	0,0714	—
110—300	$Mg(C_{18}H_{14}O_3N_3S)_2$	Mg^{2+}	0,0334	—
105	$MgC_2O_4 \cdot 2H_2O$	Mg^{2+}	0,1639	—
200	MgC_2O_4	Mg^{2+}	0.2143	
70— 130	$CaC_2O_4H_2O$	Ca^{2+}	0,2743	Pentru a evita coprecipitarea altor ioni, se face precipitarea în mediu acid (pH=4) şi apoi se adaugă amoniac
210— 320	CaC_2O_4	Ca^{2+}	0,3129	
398— 600	$CaCO_3$	Ca^{2+}	0,4004	
900—1200	CaO	Ca^{2+}	0,7147	
800—900	$CaSO_4$	Ca^{2+} CaO	0,2944 0,4119	Se pot transforma în sulfat atît oxalatul cît şi oxidul de calciu
800—900	CaF_2	Ca^{2+} CaO	0,5133 0,7182	—
800—900	$CaMoO_4$	Ca^{2+}	0,2004	Pentru depunerea precipitatului se încălzeşte soluţia sau se adaugă alcool etilic
105	$CaC_4H_4O_6 \cdot H_2O$	Ca^{2+}	0,1944	—
105	$Ca(C_9H_6ON)_2$	Ca^{2+}	0,1221	—
80	$Ca(C_9H_4JOHNSO_3)_2 \cdot 10/3H_2O$	Ca^{2+}	0,0501	—
50	$Ca(C_{10}H_7N_4O_5)_2 \cdot 7H_2O$	Ca^{2+}	0,0579	—

Scanned with OKEN Scanner

Ionul	Agentul de precipitare	Mediul de precipitare	Forma precipitată	Produsul de solubilitate
Sr^{2+}	$(NH_4)_2C_2O_4$	neutru	$SrC_2O_4 \cdot H_2O$	$5 \cdot 10^{-8}$
	$(NH_4)_2CO_3$	amoniacal	$SrCO_3$	$1{,}6 \cdot 10^{-9}$
	$(NH_4)_2SO_4$ + alcool etilic	slab acid	$SrSO_4$	$2{,}2 \cdot 10^{-7}$
	HF	acid	SrF_2	$3 \cdot 10^{-9}$
	K_2CrO_4	neutru	$SrCrO_4$	$3{,}5 \cdot 10^{-5}$
Ba^{2+}	H_2SO_4 diluat sau cu $(CH_3)_2SO_4$; $(C_2H_5)_2SO_4$	acid (acid clorhidric)	$BaSO_4$	$1 \cdot 10^{-10}$
	$(NH_4)_2CrO_4$	neutru sau amoniacal	$BaCrO_4$	$2 \cdot 10^{-10}$
	$(NH_4)_2CO_3$	neutru sau amoniacal	$BaCO_3$	$7 \cdot 10^{-9}$
	$(NH_4)_2C_2O_4$	neutru	$BaC_2O_4 \cdot H_2O$	$1{,}7 \cdot 10^{-7}$
Zn^{2+}	H_2S (la cald)	acid (pH 2—3)	ZnS	$1 \cdot 10^{-23}$
	$(NH_4)_2HPO_4$	pH 6—7	$ZnNH_4PO_4$	—
	electroliză	acid, alcalin, de cianură alcalină, de citrat	Zn	—
	$K_2[Hg(SCN)_4]$	acid (acid azotic)	$Zn[Hg(SCN)_4]$	—
	$C_5H_5N + KSCN$	—	$Zn(C_5H_5N)_2(SCN)_2$	—

Scanned with OKEN Scanner

Temperatura de uscare sau de calcinare, în °C	Forma cîntărită	Forma determinată	Factorul gravimetric	Observații
temperatura camerei—80	$SrC_2O_4 \cdot H_2O$	Sr^{2+}	0,4525	Solubilitatea precipitatului scade prin adăugare de amoniac sau alcool
200—270	SrC_2O_4	Sr^{2+}	0,4989	
500—700	$SrCO_3$	Sr^{2+}	0,5935	
>1050	SrO	Sr^{2+}	0,8456	
500—800	$SrCO_3$	Sr^{2+}	0,5935	—
100—300	$SrSO_4$	Sr^{2+}	0,4770	Precipitarea se face într-un amestec apă—alcool 50%
		SrO	0,5630	
700—800	SrF_2	Sr^{2+}	0,6975	—
105	$SrCrO_4$	Sr^{2+}	0,4303	—
temperatura camerei—250 și 800—1000	$BaSO_4$	Ba^{2+}	0,5885	—
temperatura camerei —110	$BaCrO_4$	Ba^{2+}	0,5421	Precipitantul poate să fie și K_2CrO_4 în mediu amoniacal.—
500—600	$BaCO_3$	Ba^{2+}	0,6960	—
temp. camerei—76	$BaC_2O_4H_2O$	Ba^{2+}	0,5644	—
110—346	BaC_2O_4	Ba^{2+}	0,6095	
476	$BaCO_3$	Ba^{2+}	0,6960	
450—550 (în curent de H_2)	ZnS	Zn^{2+}	0,6710	Se poate dizolva sulfura în acid clorhidric și apoi prin evaporare cu H_2SO_4 și calcinare la 400—600 °C se cîntărește sulfatul de zinc
400—600 (în aer)	$ZnSO_4$	Zn^{2+}	0,4050	
950—1000 (în aer)	ZnO	Zn^{2+}	0,8034	
130	$ZnNH_4PO_4$	Zn^{2+}	0,3665	—
900	$Zn_2P_2O_7$	Zn^{2+}	0,4291	
uscare în etuvă	Zn	Zn^{2+}	1,0000	—
temp. camerei—270	$Zn[Hg(SCN)_4]$	Zn^{2+}	0,1312	de obicei se face uscare la 110°C.
270—650	ZnO	Zn^{2+}	0,8034	
în vid, la temperatura camerei	$Zn(C_5H_5)_2(SCN)_2$	Zn^{2+}	0,1924	—

Scanned with OKEN Scanner

Ionul	Agentul de precipitare	Mediul de precipitare	Forma precipitată	Produsul de solubilitate
Zn^{2+}	C_9H_6NOH (8—hidroxichinolina sau oxina)	tampon acetat sau tartrat ($pH > 4,4$)	$Zn(C_9H_6ON)_2 \cdot 1,5H_2O$	—
	$CH_3C_9H_5NOH$ (2—metiloxina)	$pH \sim 6$	$Zn(C_{10}H_8ON)_2H_2O$	—
	$C_6H_4NH_2COOH$ (acid antranilic)	tampon acetat pH 4,5—6	$Zn(C_7H_6O_2N)_2$	—
	$C_6H_3Br\ NH_2COOH$ (acidul bromantranilic)	tampon acetat pH 4,5—6,5	$Zn(C_7H_5BrO_2N)_2$	—
	$C_9H_6NCOONa$ (chinaldinat de sodiu)	acid acetic sau tampon acetat (pH 2,3—6,5)	$Zn(C_{10}H_6O_2N)_2H_2O$	—
	$C_9H_5NO_2NCOOH$ (acidul 5—nitrochinal—dinic)		$Zn(C_{10}H_5O_4N_2)_2$	—
	$C_6H_4OHCHNOH$ (salicilaldoxima)		$Zn(C_7H_5O_2N)$	—
Cd^{2+}	H_2SO_4	acid	—	—
	H_2S	slab acid	CdS	$4 \cdot 10^{-29}$
	$(NH_4)_2HPO_4$	slab acid sau amoniacal (pH optim 7—9,5)	$Cd\ NH_4PO_4 \cdot H_2O$	—
	Electroliză	acid (acid sulfuric) sau KCN	Cd	—
	$KJ + N_2H_4$—hidrat	neutru	$[Cd(N_2H_4)_2]J_2$	—
	$C_5H_5N + KCN$	neutru	$Cd(C_5H_5N)_2(SCN)_2$	—
	$C_5H_5N + NH_4Cl$		$Cd(C_5H_5N)_2Cl_2$	—

Scanned with OKEN Scanner

Temperatura de uscare sau de calcinare, în °C	Forma cîntărită	Forma determinată	Factorul gravimetric	Observații
180—250	$Zn(C_9H_6ON)_2$	Zn^{2+}	0,1849	oxina este dizolvată în alcool etilic sau acid acetic
800—900	ZnO	Zn^{2+}	0,8034	
126	$Zn(C_{10}H_8ON)_2 \cdot H_2O$	Zn^{2+}	0,1628	—
110	$Zn(C_7H_6O_2N)_2$	Zn^{2+}	0,1936	—
peste 600	ZnO	Zn^{2+}	0,8034	
110	$Zn(C_7H_5BrO_2N)_2$	Zn^{2+}	0,1319	—
110	$Zn(C_{10}H_6O_2N)_2H_2O$	Zn^{2+}	0,1528	Precipitatul se dizolvă în amoniac și acizi minerali
500—900	ZnO	Zn^{2+}	0,8034	
120	$Zn(C_{10}H_5O_4N_2)_2$	Zn^{2+}	0,1302	—
105	$Zn(C_7H_5O_2N)$	Zn^{2+}	0,3250	—
500—800	$CdSO_4$	Cd^{2+}	0,5392	Evaporări repetate cu acid sulfuric
130	CdS	Cd^{2+}	0,7781	Pentru a se realiza o separare de cupru se face precipitarea în mediu de KCN
500—800	$CdSO_4$	Cd^{2+}	0,5392	
< 130	$CdNH_4PO_4H_2O$	Cd^{2+}	0,4618	Cînd se usucă la temperat. camerei în exicator de vid, se spală final cu alcool și eter absolut.
	$Cd_2P_2O_7$	Cd^{2+}	0,5638	
uscat	Cd	Cd^{2+}	1,0000	Electrod de platină acoperit cu un strat de Cu pentru a nu se forma aliaj.
110	$[Cd(N_2H_4)_2]J$	Cd^{2+}	0,2612	—
250—350	CdJ_2	Cd^{2+}	0,3060	
650—1 000	CdO	Cd^{2+}	0,8754	
în vid, la temperatura camerei	$Cd(C_5H_5N)_2(SCN)_2$	Cd^{2+}	0,2906	—
în vid, la temperatura camerei	$Cd(C_5H_5N)_2Cl_2$	Cd^{2+}	0,3284	—

Scanned with OKEN Scanner

Ionul	Agentul de precipitare	Mediul de precipitare	Forma precipitată	Produsul de solubilitate
Cd^{2+}	$NH_4[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$ (sarea Reinecke) $+CS(NH_2)_2$ (tiouree)	acid (acid clorhidric sau sulfuric)	$[CdCS(NH_2)_2]\ [Cr(SCN)_4(NH_3)_2]_2$	—
	$[Cu(C_2H_8N_2)_2]\ (NO_3)_2$ (azotat de cupru-etilendiamină) + KJ	neutru sau slab amoniacal	$[Cu(C_2H_8N_2)_2]\ [CdJ_4]$	—
	C_9H_6NOH (8—hidroxichinolina)	$pH>5,4$	$Cd(C_9H_6ON)_2 \cdot 2H_2O$	—
	$C_6H_4NH_2COOH$ (acid antranilic)	—	$Cd(C_7H_6O_2N)_2$	—
	$C_9H_6NCOONa$ (chinaldinat de sodiu)	acid (acetic, pH 4—7,2)	$Cd(C_{10}H_6O_2N)_2$	—
Hg^{2+}	H_2S sau $(NH_4)_2S$	acid sau amoniacal	HgS	$4 \cdot 10^{-53}$
	$HCl+H_3PO_3$	acid (acid sulfuric)	Hg_2Cl_2	$3,1 \cdot 10^{-18}$
	electroliză	slab acid (acid azotic)	Hg	—
	$C_6H_8O_6$ (acid ascorbic)	slab acid sau neutru pe cale uscată	Hg	—
	Fe	amoniacal		
	N_2H_4(hidrazină)	amoniacal		
	NH_2—OH (hidroxilamină)	slab acid		
	Na_3PO_2 sau $Ca_3(PO_2)_2$			
	$KJ+[Cu(H_2NCH_2CH_2NH_2)_2]\ (NO_3)_2$	neutru sau slab amoniacal	$[Cu(C_2H_8N_2)_2]\ [HgJ_4]$	—
	$C_5H_5N+K_2Cr_2O_7$	—	$Hg(C_5H_5N)_2Cr_2O_7$	—
	$C_5H_5N+NH_4Cl$	—	$Hg(C_5H_5N)_2Cl_2$	—
	$C_{10}H_7NHCOCH_2SH$ (tionalidă)	acid (acid clorhidric sau sulfuric)	$Hg(C_{12}H_{10}ONS)_2$	—
	$C_{13}H_8ONNH$ (2—2(—hidroxifenil)-benzimidazolul)	$pH=5$	$Hg(C_{13}H_9ON_2)_2$	—
Hg_2^{2+}	KJO_3	slab acid (acid azotic)	$Hg_2(JO_3)_2$	—

Scanned with OKEN Scanner

Temperatura de uscare sau de calcinare, în °C	Forma cîntărită	Forma determinată	Factorul gravimetric	Observații
110—120	$[CdCS(NH_2)_2]\ [Cr(SCN)_4(NH_3)_2]_2$	Cd^{2+}	0,1247	—
110—120	$[Cu(C_2H_8N_2)_2]\ [CdJ_4]$	Cd^{2+}	0,0785	—
130	$Cd(C_9H_6ON)2H_2O$	Cd^{2+}	0,2570	—
160—280	$Cd(C_9H_6ON)_2$	Cd^{2+}	0,2805	
950	CdO	Cd^{2+}	0,8750	
87—222	$Cd(C_7H_6O_2N)_2$	Cd^{2+}	0,2922	—
130	$Cd(C_{10}H_6O_2N)_2$	Cd^{2+}	0,2461	—
600—900	CdO	Cd^{2+}	0,8750	
110	HgS	Hg^{2+}	0,8622	Solubilitatea foarte mică a HgS permite separarea mercurului de foarte mulți ioni
120	Hg_2Cl_2	Hg^{2+}	0,8498	—
uscat	Hg	Hg^{2+}	1,0000	—
la temperatura camerei	Hg	Hg^{2+}	1,0000	Atunci cînd se face reducerea cu fier, se trece mercurul în amalgam cu aur sau argint, care după uscare se cîntărește.
în vid, la temperatura camerei	$[Cu(C_2H_8N_2)_2]\ [HgJ_4]$	Hg^{2+}	0,2249	—
în vid, la temperat. camerei	$Hg(C_5H_5N)_2Cr_2O_7$	Hg^{2+}	0,3484	—
în vid, la temperatura camerei	$Hg(C_5H_5N)_2Cl_2$	Hg^{2+}	0,4662	—
110	$Hg(C_{12}H_{10}ONS)_2$	Hg^{2+}	0,3168	—
60—70	$Hg(C_{13}H_9ON_2)_2$	Hg^{2+}	0,3240	—
110	$Hg_2(JO_3)_2$	Hg^{2+}	0,5342	

Scanned with OKEN Scanner

Ionul	Agentul de precipitare	Mediul de precipitare	Forma precipitată	Produsul de solubilitate
Hg_2^{2+}	$K_2Cr_2O_7$	neutru	Hg_2CrO_4	$2 \cdot 10^{-9}$
	$(NH_4)_2C_2O_4$	neutru	$Hg_2C_2O_4$	—
H_3BO_3	CaO	—	$Ca(BO_2)_2$	—
	$HF+H_2O_2+H_2SO_4$ $+C_{20}H_{14}N_4$ (nitron)	acid	$C_{20}H_{14}N_4 \cdot BF_4$	—
Al^{3+}	NH_3+NH_4Cl	pH 5,5—8,5	$Al(OH)_3$	$5 \cdot 10^{-33}$
	$CO(NH_2)_2$	pH 5—6	$Al(OH)_3$	
	C_5H_5N	pH—6	$Al(OH)_3$	
	$KJ+KJO_3$	pH 7,6	$Al(OH)_3$	
	$NaNO_2+NH_3$	pH 4,6—6,0	$Al(OH)_3$	
	$(CH_2)_6N_4$	pH 5,4	$Al(OH)_3$	
	CO_2	puternic alcalin	$Al(OH)_3$	
	$Na_2S_2O_3$	pH 4,6	$Al(OH)_3+nS$	
	$NH_4COOC_6H_5$ (benzoat de amoniu)	pH 3,5—4	Al-benzoat bazic	—
	NH_4COOCH_3	pH 5,2	Al-acetat bazic	—
	$(NH_4)_2(COO)_2CH_2CH_2$ (succinat de amoniu)	pH 4,2—4,6	Al-acetat bazic Al-succinat bazic	— —
	$Na(C_6H_4OHCOO)$ (salicilat de sodiu)	—	$Al(C_7H_5O_3)_3$	—
	tanin	—	Al-tanat	—
	C_9H_6OHN (8-hidroxichinolina) oxina	pH 4,2—9,8 (tampon NH_3—NH_4^+)	$Al(C_9H_6ON)_3$	—
	$C_9H_4Br_2OHN$ (5,7-dibromoxina)	acid pH ~ 4,5	$Al(C_9H_4Br_2ON)_3$	—
	C_6H_5NNOOH (cupferona)	pH ~ 4,5	Al-cupferonat	—
	$(NH_4)_2HPO_4$	acetat de amoniu (pH ~ 5)	$AlPO_4$	$1 \cdot 10^{-6}$
	Electroliză pe catod de mercur	acid (acid sulfuric)	Al	—
Ga^{3+}	NH_3	pH 4—7	$Ga(OH)_2 \cdot 4H_2O$	$1 \cdot 10^{-35}$
	$C_6H_5NH_2$	pH 4—7	$Ga(OH)_3 \cdot nH_2O$	—
	$CO(NH_2)_2$	pH 4—5,5		
	Na_2SO_3			
	tanin			
	acid acetic $+NH_4NO_3$			

Scanned with OKEN Scanner

Temperatura de uscare sau de calcinare, în °C	Forma cîntărită	Forma determinată	Factorul gravimetric	Observații
100—200	Hg_2CrO_4	Hg^{2+}	0,7757	Neutralizarea soluției se face cu carbonat de sodiu
105	$Hg_2C_2O_4$	Hg^{2+}	0,8201	—
800	$CaO+B_2O_3$	H_3BO_3 B BO_2^- $B_4O_7^{2-}$	1,7760 0,3107 1,2298 1,1149	Se distilă esterul acidului boric cu CH_3OH, care este prins într-o suspensie de CaO
110	$C_{20}H_{14}N_4 \cdot BF_4$	B	0,0272	—
1 100—1 200	Al_2O_3	Al^{3+}	0,5292	Necesită o temperatură ridicată de calcinare, pentru a se obține o formă a oxidului de aluminiu nehigroscopică
700—1 200	Al_2O_3		,,	
500—1 200	Al_2O_3		,,	
1 100—1 200	Al_2O_3		,,	
1 100—1 200	Al_2O_3		,,	
1 100—1 200	Al_2O_3		,,	
1 100—1 200	Al_2O_3		,,	
1 100—1 200	Al_2O_3		,,	
700—1 200	Al_2O_3	Al^{3+}	0,5292	—
900—1 200	Al_2O_3	Al^{3+}	0,5292	—
600—1 200	Al_2O_3	Al^{3+}	0,5292	—
700—1200	Al_2O_3	Al^{3+}	0,5292	—
900—1200	Al_2O_3	Al^{3+}	0,5292	—
130	$Al(C_9H_6ON)_3$	Al^{3+}	0,0587	—
1100—1200	Al_2O_3	Al^{3+}	0,5292	
135	$Al(C_9H_4Br_2ON)_3$	Al^{3+}	0,0289	—
750	Al_2O_3	Al^{3+}	0,5292	—
1100—1200	$AlPO_4$	Al^{3+}	0,2212	Precipitarea are loc la cald.
uscat	Al	Al^{3+}	1,000	—
>550	Ga_2O_3	Ga^{3+}	0,7439	—
>550	Ga_2O_3	Ga^{3+}	0,7439	—
			,,	
			,,	
			,,	
			,,	

Scanned with OKEN Scanner

Ionul	Agentul de precipitare	Mediul de precipitare	Forma precipitată	Produsul de solubilitate
Ga^{3+}	$K_4[Fe(CN)_6]$	—	$Ga_4[Fe(CN)_6]_3$	—
	C_6H_5-NNOOH (cupferona)	acid (acid sulfuric 2*n*)	$Ga(C_6H_5O_2N_2)_3$	—
	$C_8H_{12}(COOH)_2$ (acid canforic)	acid ; neutru (acid acetic)	$Ga_2(C_{10}H_{14}O_4)_3$	—
	C_9H_6OHN (8-hidroxinolina sau oxina)	neutru sau slab alcalin pH 7—8	$Ga(C_9H_6ON)_3$	—
	$C_8H_4Br_2OHN$ (5,7-dibromoxina)	slab acid	$Ga(C_9H_4Br_2ON)_3$	—
	C_5H_8NSSH(acidul 1-pirolinditiocarbamic)	acid pH 3,8—4	$Ga(C_5H_8NS_2)_3$	—
In^{3+}	NH_3	slab alcalin pH 4—6	In $(OH)_3$	$1 \cdot 10^{-35}$
	KOCN	pH 5—6	In $(OH)_3$	
	C_5H_5N		In $(OH)_3$	
	H_2S	slab acid	In_2S_3	—
	Electroliză	oxalat+NH_3	In	—
	$(NH_4)_2HPO_4$	pH~5,5	In PO_4	—
	$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	puternic acid (acid clorhidric)	$[Co(NH_3)_6] \cdot [InCl_6]$	—
	$NaSCSN(C_2H_5)_2$ (dietilditiocarbamat de sodiu)	pH 4—5	$In(C_5H_{10}S_2)N_3$	—
	C_9H_6NOH (8-Hidroxichinolina sau oxina)	tampon acetic pH3,5—4	$In(C_9H_6ON)_3$	—
	$C_9H_6CH_3NOH$ (2-metiloxina)	pH~4	$In(C_{10}H_8ON)_3$	—
Tl^{+}	K_2CrO_4	neutru	Tl_2CrO_4	—
	KJ	neutru sau slab (acid acetic)	TlJ	$2{,}8 \cdot 10^{-8}$
	KCl	neutru	TlCl	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$
	H_2PtCl_6	acid	Tl_2PtCl_6	—
	$C_{10}H_7NHCOCH_2SH$ (tionalida)	alcalin(CN^- și tartrat)	$Tl(C_{12}H_{10}ONS)$	—

Scanned with OKEN Scanner

Temperatura de uscare sau de calcinare, în °C	Forma cîntărită	Forma determinată	Factorul gravimetric	Observații
110	$Ga_4[Fe(CN)_6]_3$	Ga^{3+}	0,3903	—
750	Ga_2O_3	Ga^{3+}	0,7439	—
>550	Ga_2O_3	Ga^{3+}	0,7439	—
110	$Ga(C_9H_6ON)_2$	Ga^{3+}	0,1388	—
120	$Ga(C_9H_4Br_2ON)_3$	Ga^{3+}	0,0715	—
110	$Ga(C_5H_5NS_2)_3$	Ga^{3+}	0,1373	—
850—1000	In_2O_3	In^{3+}	0.8271	—
100—200	In_2S_3	In^{3+}	0,7048	--
850—1000	In_2O_3	In^{3+}	0,8271	
uscat	In	In^{3+}	1,0000	—
800—900	$InPO_4$	In^{3+}	0,5472	—
în vid la temperat. camerei	$[Co(NH_3)_6]\cdot[InCl_6]$	In^{3+}	0,2349	—
105	$In(C_5H_{10}S_2N)_3$	In^{3+}	0,2054	—
100—250	$In(C_9H_6ON)_3$	In^{3+}	0,2098	Precipitarea se face la rece.
100	$In(C_{10}H_8ON)_3$	In^{3+}	0,1950	—
120—130	Tl_2CrO_4	Tl^+	0,7789	Precipitatul este stabil între 120—750°C
70—80	TlJ	Tl^+	0,6169	Nu se adaugă exces de iodură de potasiu. Precipitatul este stabil între 70—470°C
70—120	TlCl	Tl^+	0,8522	—
110	Tl_2PtCl_6	Tl^+	0,5005	—
110	$Tl(C_{12}H_{10}ONS)$	Tl^+	0,4862	—

Scanned with OKEN Scanner

Ionul	Agentul de precipitare	Mediul de precipitare	Forma precipitată	Produsul de solubilitate
Tl^+	C_6H_4NSCSN (mercaptobenztiazolul)	amoniacal	$Tl(C_7H_4NS_2)$	—
	$C_6H_5N_2C_2S_2SH$ (5-mercapto-3-fenil-1,3, 4-tiodiazolul-2-tionă sau bismutiol II)	*p*H 7—9	$Tl(C_8H_5N_2S_3)$	—
Tl^{3+}	$K_3[Fe(CN)_6]$	alcalin (KOH)	$Tl(OH)_3 \cdot nH_2O$	—
	$[(C_6H_5)_4As]Cl$ (clorura de tetrafenil arsoniu)	acid (acid clorhidric)	$[(C_6H_5)_4As] \cdot [TlCl_4]$	—
	C_9H_6OHN (oxina)	—	$Tl(C_9H_6ON)_3$	—
	$C_9H_5CH_3OHN$ (2-metiloxina)	—	$Tl(C_{10}H_8ON)_3$	—
Sc^{3+}	NH_3	neutru	$Sc(OH)_3$	—
	$HCOO(CHOH)_2COOH$ (acidul tartric)	neutru *p*H 7—10	$NH_4COO(CHOH)_2COOSc(OH)_2$	—
	$H_2C_2O_4$ (acidul oxalic)	acid	$Sc_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	—
	$HOOCC_6H_4NO_2$ (acidul *m*-nitrobenzoic)	*p*H~3	$Sc(C_7H_4O_2N)_3$	—
	C_9H_6NOH (8-hidroxichinolina sau oxina)		$Sc(C_9H_6ON)_3 \cdot C_9H_7NOH$	—
Y^{3+}, La^{3+} și lantanidele	NH_3	*p*H 7,8—8,5	hidroxizi	—
	$H_2C_2O_4$ (acidul oxalic)	—	oxalați puțin solubili	—
	$C_6H_5CHCHCOOH$ (acid cinamic)	*p*H~4	$E(C_9H_7O_2)_3$	—
	$(CH_2)_2(COOH)_2$ (acidul succinic)	*p*H=3	$Ce(C_4H_4O_4)_2$	—
	$(CH_2)_4(COOH)_2$	*p*H=3	$Ce(C_6H_8O_4)_2$	—
	C_9H_6NOH (8-hidroxichinolina sau oxina)	*p*H~5 (tampon acid acetic-acetat de sodiu	$E(C_9H_6ON)_3$	—

Scanned with OKEN Scanner

Temperatura de uscare sau de calcinare, în °C	Forma cîntărită	Forma determinată	Factorul gravimetric	Observaţii
110	$Tl(C_7H_4NS_2)$	Tl^+	0,5515	—
110	$Tl(C_8H_5N_2S_3)$	Tl^+	0,4700	Se face precipitarea în prezenţă de tartrat şi cianură de potasiu
125—230	Tl_2O_3	Tl^{3+}	0,8949	—
110	$[(C_6H_5)_4As]\cdot[TlCl_4]$	Tl^{3+}	0,2802	Tl^+ se oxidează la Tl^{3+} cu H_2O_2 în mediu de NaOH
110	$Tl(C_9H_6ON)_3$	Tl^{3+}	0,3212	—
110	$Tl(C_{10}H_8ON)_3$	Tl^{3+}	0,3013	—
900	Sc_2O_3	Sc^{3+}	0,6520	—
550—900	Sc_2O_3	Sc^{3+}	0,6520	După adăugarea de acid tartric se neutralizează cu amoniac
800—900	Sc_2O_3	Sc^{3+}	0,6520	În absenţa ionilor Na^+, K^+ şi SO_4^{2-}
120	$Sc(C_7H_4O_2N)_3$	Sc^{3+}	0,1007	—
105—120	$Sc(C_9H_6ON)_3\cdot C_9H_7NOH$	Sc^{3+}	0,1110	—
900	E_2O_3 afară de Ce, Pr, Tb care formează CeO_2, Pr_6O_{11} şi Tb_4O_7	—	—	Ytriul, lantanul şi lantanidele (Ce, Pr, Nd, Pm, Eu Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb şi Lu) formează împreună cu Sc, aşa numitele elemente din pămînturile rare (E=element)
700	E_2O_3, CeO_2, Pr_6O_{11} şi Tb_4O_7	—	—	—
110	$E(C_9H_7O_2)_3$	—	—	—
700—900	CeO_2	Ce^{4+}	0,8141	—
700—900	CeO_2	Ce^{4+}	0,8141	—
110	$E(C_9H_6ON)_3$	—	—	—
700—900	E_2O_3			

Scanned with OKEN Scanner

Ionul	Agentul de precipitare	Mediul de precipitare	Forma precipitată	Produsul de solubilitate
C	prin combustie într-un curent de oxigen	—	CO_2, ce se absoarbe pe KOH sau var sodat	—
CO	prin combustie	—	CO_2 ce se absoarbe ca mai sus	—
CO_2	—	—	absorbție pe NaOH, KOH, CaO	—
CO_3^{2-}	HCl sau H_2SO_4	acid	CO_2, ce se absoarbe ca mai sus	—
	$BaCl_2$ sau $Ba(NO_3)_2$	neutru	$BaCO_3$	$7 \cdot 10^{-9}$
	Calcinarea carbonaților	—	CO_2	—
CN^-	$AgNO_3$	slab alcalin (amoniacal)	AgCN	$2{,}2 \cdot 10^{-12}$
	H_2S	—	HgS	$4 \cdot 10^{-53}$
CNS^-	$AgNO_3$	slab acid (acid azotic)	AgSCN	$4{,}9 \cdot 10^{-11}$
	$CuSO_4 + H_2SO_3$	acid	CuSCN	$1{,}6 \cdot 10^{-11}$
	$BaCl_2$	acid	$BaSO_4$	$1{,}10^{-10}$
CNO^-	$AgNO_3$	neutru	AgOCN	—
Si	HNO_3	acid	$SiO_2 \cdot n H_2O$	—
Silicați	HCl, H_2SO_4 sau $HClO_4$	acid	$SiO_2 \cdot n H_2O$	—
	$C_9H_7N + (NH_4)_2MoO_4$ (chinolina) + HCl	pH 1—1,5	$(C_9H_7N)_4H_4[Si(Mo_3O_{10})_4]$	—
	$C_9H_6NOH + (NH_4)_2MoO_4$ + HCl (oxina)	acid	$(C_9H_6ON)_4(SiMo_{12}O_{40}) \cdot 2H_2O$	—
Ge^{4+}	H_2S	neutru sau slab acid	GeS_2	—

Scanned with OKEN Scanner

Temperatura de uscare sau de calcinare, în °C	Forma cîntărită	Forma determinată	Factorul gravimetric	Observații
	Se cîntăresc tuburile cu KOH sau var sodat înainte și după absorbție. Prin diferență se află masa CO_2	C	0,2729	—
	CO_2	CO	0,6364	—
	Se determină creșterea masei tuburilor absorbante (masa CO_2)	CO_2	1,0000	—
	CO_2	CO_3^{2-}	1,3635	—
400—600	$BaCO_3$	CO_3^{2-} CO_2	0,3040 0,2230	Reactivul se adaugă în exces
	prin cîntărire înainte și după calcinare se află masa CO_2 degajat	CO_3^{2-}	1,3635	—
100—250 700—900	AgCN Ag	CN^- CN^-	0,1943 0,2407	Precipitarea se face la rece
110	HgS	CN^-	0,2236	Se precipită ionul Hg^{2+} din $Hg(CN)_2$ (determinare indirectă)
<140 170—230 850	AgSCN AgCN+AgSCN Ag	SCN^-	0,3500	—
<300	CuSCN	SCN^-	0,4776	—
600—800	$BaSO_4$	SCN^-	0,2488	după oxidarea ionului SCN^- cu apă de brom, HNO_3 sau apă regală
100	AgOCN	CNO^-	0,2703	
1000	SiO_2	Si	0,4675	Se oxidează cu acid azotic.
1000	SiO_2	Si	0,4675	Se procedează la insolubilizarea silicei cu acizi tari sau cu gelatină.
150	$(C_9H_7N_4)H_4[Si(Mo_3O_{10})_4]$	Si SiO_2	0,0120 0,0257	Calcinat între 200—400°C se obține silicomolibdatul.
900	SiO_2	Si	0,4675	
140	$(C_9H_6ON)_4(SiMo_{12}O_{40})\cdot 2H_2O$	SiO_2	0,0251	—
950	GeO_2	Ge^{4+}	0,6941	Cel mai bun mediu de precipitare este din soluție 6 *n* acid sulfuric

Scanned with OKEN Scanner

Ionul	Agentul de precipitare	Mediul de precipitare	Forma precipitată	Produsul de solubilitate
Ge^{4+}	tanin	acid	un compus al H_2GeO_4 cu taninul	—
	$C_9H_6NOH+(NH_4)_2MoO_4$ +HCl (oxina)	acid	$(C_9H_6ON)_4(GeMo_{12}O_{40})$	—
	$C_9H_4Br_2NOH$ $+(NH_4)_2MO_4+HCl$ (dibromoxina)	acid	$(C_9H_4Br_2ON)_4(GeMo_{12}O_{40})$	—
Sn	HNO_3 sau $HClO_4$	puternic acid (pH=0,5)	$(H_2SO_3)n$	—
Sn^{2+}	H_2S	acid (acid clorhidric)	SnS şi SnS_2	—
	electroliză	$H_2C_2O_4+$ $(NH_4)_2C_2O_4$	Sn	—
	$C_{10}H_7O_4N_4OH$ (acidul picrolonic)	slab acid	$Sn(C_{10}H_7O_5N_4)_2$	—
Sn^{4+}	C_6H_5NNOOH (cupferona)	acid	Sn—cupferonat	—
	$C_6H_5—AsO_3H_2$ (acidul fenilarsonic)	acid (clorhidric sau sulfuric)	Sn—fenilarsonat	—
Pb^{2+}	H_2SO_4 sau $(NH_4)_2SO_4+$ +alcool etilic	acid (acid azotic)	$PbSO_4$	$2\cdot10^{-8}$
	K_2CrO_4	acid (acid acetic) pH=4,5	$PbCrO_4$	$1{,}8\cdot10^{-14}$
	$NaHSO_3$	neutru	$PbSO_3$	—
	HCl+alcool etilic	acid	$PbCl_2$	$2\cdot10^{-4}$
	H_2S	acid	PbS	$1\cdot10^{-29}$
	Electroliză	acid (acid azotic)	PbO_2 (anod)	—
	$C_{10}H_7NHCOCH_2SH$ (tinoalida)	neutru	$Pb(C_{12}H_{10}ONS)_2$	—
	$C_6H_4NSC\cdot SH$ (2-mercapto-benztiazolul)	acid	$Pb(C_7H_4NS_2)_2OH$	—
	$H_2C_2O_4$	acid	PbC_2O_4	$3{,}4\cdot10^{-11}$

Scanned with OKEN Scanner

Temperatura de uscare sau de calcinare, în °C	Forma cîntărită	Forma determinată	Factorul gravimetric	Observaţii
700—900	GeO_2	Ge^{4+}	0,6941	—
110	$(C_9H_6ON)_4 \cdot (GeMo_{12}O_{40})$	Ge^{4+}	0,0311	—
110	$(C_9H_4Br_2ON)_4 \cdot (GeMo_{12}O_{40})$	Ge^{4+}	0,0229	—
900—100	SnO_2	SnO_2	0,7877	Ionii Cl^- şi SO_4^{2-} conduc la formare de complecşi solubili
900—1000	SnO_2	Sn^{2+}	0,7877	—
uscat la temperatura camerei	Sn	Sn^{2+}	1,0000	—
110	$Sn(C_{10}H_7O_5N_4)_2$	Sn^{2+}	0,1841	—
900—1000	SnO_2	Sn^{4+}	0,7877	—
900—1000	SnO_2	Sn^{4+}	0,7887	—
130—800	$PbSO_4$	Pb^{2+}	0,6832	Se poate face atît uscare la 120°C, cît şi calcinare la 600°C.
100—900	$PbCrO_4$	Pb^{2+}	0,6411	Precipitarea se mai poate face şi cu bicromat de potasiu în prezenţa de acetat de sodiu.
150	$PbSO_3$	Pb^{2+}	0,7213	—
la temperatura camerei	$PbCl_2$	Pb^{2+}	0,7450	—
200—600	PbS	Pb^{2+}	0,8660	—
uscat la temperatura camerei	PbO_2	Pb^{2+}	0,8662	Pentru a evita depunerea plumbului la catod se adaugă azotat de cupru (II)
110	$Pb(C_{12}H_{10}ONS)_2$	Pb^{2+}	0,3239	
120	$Pb(C_7H_4NS_2)_2OH$	Pb^{2+}	0,5307	
100—150	PbC_2O_4	Pb^{2+}	0,7019	

Scanned with OKEN Scanner

Ionul	Agentul de precipitare	Mediul de precipitare	Forma precipitată	Produsul de solubilitate
Pb^{2+}	$C_6H_4(COOH)_2$ (acid ftalic)	—	$Pb(C_8H_4O_4)$	—
	$NaCOOC_6H_4NH_2$ (antranilat de sodiu)	—	$Pb(C_7H_6O_2N)_2$	—
	$NaCOOC_9H_6N$ (chinaldinat de sodiu)	—	$Pb(C_{10}H_6O_2N)_2$	—
	C_9H_6NOH (oxina)	—	$Pb(C_9H_6ON)_2$	—
	$C_9H_4Br_2NOH$ (5,7—dibromoxina)	—	$Pb(C_9H_4Br_2ON)_2$	—
	$C_{10}H_7O_4N_4OH$ (acidul picrolonic)	—	$Pb(C_{10}H_7O_5N_4)_2$	—
	$C_6H_4OHCHNOH$ (salicilaldoxima)	—	$PbC_7H_5O_2N$	—
	$C_9H_5O_5N_2SOH$ (7—nitro——5—sulfoxina)	—	$Pb(C_9H_5O_6N_2S)_2$	—
	$C_6H_4OHCOOH$ (acidul salicilic)	—	$Pb(C_7H_5O_3)_2$	—
Ti^{4+}	NH_3	pH 6—7	$TiO_2 \cdot nH_2O$	—
	NH_3 + tanin	slab acid (acid acetic)	$TiO_2 \cdot nH_2O$	—
	NH_4NO_2	neutru	$TiO_2 \cdot nH_2O$	—
	$KCl + KBrO_3$	slab acid (acid acetic)	$TiO_2 \cdot nH_2O$	—
	$NH_3 + C_6H_4OHCOOH$	puternic amoniacal	$TiO_2 \cdot nH_2O$	—
	C_5H_5N	neutru	$TiO_2 \cdot nH_2O$	—
	$(CH_2)_6N_4$	neutru	$TiO_2 \cdot nH_2O$	—
	tanin	amoniacal	$TiO_2 \cdot nH_2O$	—
	$C_6H_5AsO_3H_2$ (acidul fenilarsonic)	puternic acid (acid clorhidric)	$Ti(C_6H_5AsO_3)_2$	—
	$C_6H_4OHAsO_3H_2$	puternic acid (acid clorhidric)	$Ti(C_6H_5AsO_4)_2$	—
	C_6H_5NNOOH (cupferona)	puternic acid	$Ti(C_6H_5O_2N_2)_4$	—

Scanned with OKEN Scanner

Temperatura de uscare sau de calcinare, în °C	Forma cîntărită	Forma determinată	Factorul gravimetric	Observații
250—300	$Pb(C_8H_4O_4)$	Pb^{2+}	0,5580	—
<190	$Pb(C_7H_6O_2N)_2$	Pb^{2+}	0,4322	—
120	$Pb(C_{10}H_6O_2N)_2$	Pb^{2+}	0,3756	—
în vid, la temperatura camerei	$Pb(C_9H_6ON)_2$	Pb^{2+}	0,4182	—
în vid, la temperatura camerei	$Pb(C_9H_4Br_2ON)_2$	Pb^{2+}	0,2555	—
105	$Pb(C_{10}H_7O_5N_4)_2$	Pb^{2+}	0,2825	—
100—120	$PbC_7H_5O_2N$	Pb^{2+}	0,6053	—
în vid, la temperatura camerei	$Pb(C_9H_5O_6N_2S)_2$	Pb^{2+}	0,2778	—
900	PbO_2	Pb^{2+}	0,8662	—
1 200	TiO_2	Ti^{4+}	0,5995	—
1 200	TiO_2	Ti^{4+}	0,5995	—
1 200	TiO_2	Ti^{4+}	0,5995	—
1 200	TiO_2	Ti^{4+}	0,5995	—
1 200	TiO_2	Ti^{4+}	0,5995	—
1 200	TiO_2	Ti^{4+}	0,5995	—
1 200	TiO_2	Ti^{4+}	0,5995	—
1 200	TiO_2	Ti^{4+}	0,5995	—
1 200	TiO_2	Ti^{4+}	0,5995	—
1 200	TiO_2	Ti^{4+}	0,5995	—
650—1 200	TiO_2	Ti^{4+}	0,5995	Precipitarea se face din mediu de H_2SO_4 14*n* sau HF

Scanned with OKEN Scanner

Ionul	Agentul de precipitare	Mediul de precipitare	Forma precipitată	Produsul de solubilitate
Ti^{4+}	C_9H_6NOH (oxina)	*p*H 5,2—8,6	$TiO(C_9H_6ON)_2 \cdot 2H_2O$	—
	$C_9H_4Cl_2NOH$ (dicloroxina)	acid, *p*H 1—1,5	$TiO(C_9H_4Cl_2ON)_2$	—
	$C_9H_4Br_2NOH$ (5,7—dibromoxina)	slab acid	$TiO(C_9H_4Br_2ON)_2$	—
Zr^{4+}	NH_3	*p*H 6—7	$ZrO_2 \cdot nH_2O$	—
	NH_3+tanin	*p*H 6—7	$ZrO_2n \cdot H_2O$	—
	$(NH_4)_2HPO_4$	puternic acid	$ZrO(H_2PO_4)_2$	—
	H_2SeO_3	puternic acid	$Zr(SeO_3)_2$	—
	$NH_4H_2AsO_4$	puternic acid	$ZrO(H_2AsO_4)_2$	—
	$C_6H_5AsO_3H_2$ (acidul fenilarsonic)	acid	$Zr(C_6H_5AsO_3)_2$	—
	$HOC_6H_4AsO_3H_2$ (acidul *p*-hidroxifenilarsonic)	acid	$Zr(C_6H_5AsO_4)_2$	—
	$H_2NC_6H_4AsO_3H_2$ (acidul *p*-aminofenilarsonic)	acid	$Zr(C_6H_6AsO_3N)_2 \cdot 2H_2O$	—
	$C_6H_5CHOHCOOH$ (acidul mandelic)	acid (acid clorhidric)	$Zr(C_8H_7O_3)_4$	—
	$BrC_6H_4CHOHCOOH$ (acidul *p*-brommandelic)	acid	$Zr(C_8H_6BrO_3)_4$	—
	$C_{16}H_8NOH \cdot COONa \cdot (SO_3Na)_2$ (tartrazina)	acid *p*H 1—2	Zr—tartrazină	—
Hf^{4+}	NH_3	*p*H 6—7	$HfO_2 \cdot nH_2O$	—
	$(NH_4)_2HPO_4$	puternic acid	$HfO(H_2PO_4)_2$	—
Th^{4+}	NH_3	slab alcalin	$Th(OH)_4$	—
	$(CH_2)_6N_4$ (hexametilen-tetramina)	*p*H ~ 5,6	$Th(OH)_4$	—
	KJO_3	—	$Th(JO_3)_4$	$1{,}25 \cdot 10^{-16}$
	$H_2C_2O_4$	acid	$Th(C_2O_4)_2$	—
	C_6H_5COOH (acidul benzoic)	acid	$Th(C_6H_5COO)_4$	—

Scanned with OKEN Scanner

Temperatura de uscare sau de calcinare, în °C	Forma cîntărită	Forma determinată	Factorul gravimetric	Observaţii
115—140	$TiO(C_9H_6ON)_2$	Ti^{4+}	0,1360	Ionii citric şi tartric nu interferă şi de aceea se pot folosi pentru mascarea unor ioni
1 200	TiO_2	Ti^{4+}	0,5995	
140	$TiO(C_9H_4Cl_2ON)_2$	Ti^{4+}	0,0829	—
160	$TiO(C_9H_4Br_2ON)_2$	Ti^{4+}	0,0717	—
1 200	TiO_2	Ti^{4+}	0,5995	
1 000—1 200	ZrO_2	Zr^{4+}	0,7403	—
1 100—1 200	ZrO_2	Zr^{4+}	0,7403	—
500—1 000	ZrP_2O_7	Zr^{4+}	0,3440	—
105	$Zr(SeO_3)_2$	Zr^{4+}	0,2643	—
1 000—1 200	ZrO_2	Zr^{4+}	0,7403	—
1 000—1 200	ZrO_2	Zr^{4+}	0,7403	—
1 000—1 200	ZrO_2	Zr^{4+}	0,7403	—
1 000—1 200	ZrO_2	Zr^{4+}	0,7403	—
1 000—1 200	ZrO_2	Zr^{4+}	0,7403	—
110—120	$Zr(C_8H_7O_3)_4$	Zr^{4+}	0,1311	Soluţia este aproximativ normală în HCl şi precipitarea se face la cald.
1 000—1 200	ZrO_2	Zr^{4+}	0,7403	
110—120	$Zr(C_8H_6BrO_3)_4$	Zr^{4+}	0,0902	—
1 000—1 200	ZrO_2	Zr^{4+}	0,7403	
1 000—1 200	ZrO_2	Zr^{4+}	0,7403	—
1 000—1 200	HfO_2	Hf^{4+}	0,8480	Aceleaşi metode ca şi la zirconiu
500—1 000	HfP_2O_7	Hf^{4+}	0,4926	—
900—1 200	ThO_2	Th^{4+}	0,8788	—
900—1 200	ThO_2	Th^{4+}	0,8788	—
500—900	ThO_2	Th^{4+}	0,8788	—
900—1000	ThO_2	Th^{4+}	0,8788	—
285	$Th(C_7H_5O_2)_4$	Th^{4+}	0,3240	—
900—1000	ThO_2	Th^{4+}	0,8788	

Scanned with OKEN Scanner

Ionul	Agentul de precipitare	Mediul de precipitare	Forma precipitată	Produsul de solubilitate
Th^{4+}	C_6H_4JCOOH (acidul *m*-iodbenzoic)	acid	$Th(C_6H_4JCOO)_4$	—
	$C_6H_4NO_2COOH$ (acidul m-nitrobenzoic)	acid	$Th(C_6H_4NO_2COO)_4$	—
	$(CH)_2(COOH)_2$ (acidul fumaric)	acid	$Th(C_4H_2O_4)_2$	—
	$C_6H_5(CH)_2COOH$ (acidul cinamic)	acid	$Th(C_9H_7O_2)_4$	—
	$C_6H_5AsO_3H_2$ (acidul fenilarsonic)	acid	$Th(C_6H_5AsO_3)_2$	—
	$C_6Cl_4(COOH)_2$ (acidul tetracloroftalic)	acid	$Th(C_8Cl_4O_4)_2 \cdot 2H_2O$	—
	$C_{10}H_7O_4N_4OH$ (acidul picrolonic)	*p*H 2—3,2	$Th(C_{10}H_7O_5N_4)_4 \cdot H_2O$	—
	C_6H_5NNOOH (cupferona)		$Th(C_6H_5O_2N_2)_4$	—
	C_9H_6NOH (oxina)	*p*H 2—4	$Th(C_9H_6ON)_4 \cdot C_9H_6NOH$	—
	$C_9H_4JSO_3HNOH$ (acidul 7—iodo—8—oxin 5—sulfonic sau ferona)	*p*H 2—3,5	$Th(C_9H_4JSO_4)_2$	—
NH_4^+	H_2PtCl_6	slab acid	$(NH_4)_2PtCl_6$	—
	$Na[B(C_6H_5)_4]$ (tetrafenilboratul de sodiu sau kalignost)	—	$NH_4[B(C_6H_5)_4]$	—
NO_2^-	$Cu(CH_3COO)_2 + KNO_2 + Pb(CH_3COO)_2$	—	$K_2Cu[Pb(NO_2)_6]$	—
	$Co(NO_3)_2 + KCl$ $CH_3COOH + CH_3COONa$	—	$K_2Na[Co(NO_2)_6]$	—
	$Ni(NO_3)_2 + Ca(NO_3)_2 + KCl + CH_3COOH$	—	$KCa[Ni(NO_2)_6]$	—
NO_3^-	$(SiO_2)n$ (cuarț)	neutru încălzire	Azotat uscat + cuarț	—
	$K_2Cr_2O_7$	uscare	Azotat uscat + $K_2Cr_2O_7$	—

Scanned with OKEN Scanner

Temperatura de uscare sau de calcinare, în °C	Forma cîntărită	Forma determinată	Factorul gravimetric	Observaţii
300	$Th(C_7H_4JCO_2)_4$	Th^{4+}	0,1902	—
120	$Th(C_7H_4O_4N)_4$	Th^{4+}	0,2589	—
400—500	ThO_2	Th^{4+}	0,8788	
550—650	ThO_2	Th^{4+}	0,8788	—
600	ThO_2	Th^{4+}	0,8788	—
1000	ThO_2	Th^{4+}	0,8788	—
105	$Th(C_8Cl_4O_4)_2 \cdot 2H_2O$	Th^{4+}	0,2660	—
în vid, la temperatura camerei	$Th(C_{10}H_7O_5N_4)_4 \cdot H_2O$	Th^{4+}	0,1781	Precipitatul se spală final cu alcool şi eter
950—1000	ThO_2	Th^{4+}	0,8788	—
140	$Th(C_9H_4ON)_2 \cdot C_9H_6NOH$	Th^{4+}	0,2434	Se utilizează oxina dizolvată în acid acetic. După adăugarea reactivului se tamponează cu acetat de amoniu
180	$Th(C_9H_4JSO_4)_2$	Th^{4+}	0,2572	—
25—100	$(NH_4)_2PtCl_6$	NH_4^+ NH_3	0,0813 0,0767	—
15—70	$NH_4[B(C_6H_5)_4]$	NH_4^+ NH_3	0,0534 0,0505	Între 100—400 C°precipitatul se descompune şi se obţine trioxid de bor
în vid, la temperatura camerei	$K_2Cu[Pb(NO_2)_6]$	NO_2^- HNO_2	0,0737 0,0752	—
în vid, la temperatura camerei	$K_2Na[Co(NO_2)_6]$	NO_2^- HNO_2	0,1055 0,1078	—
în vid, la temperatura camerei	$KCa[Ni(NO_2)_6]$	NO_2^- HNO_2	0,1112 0,1136	—
>970	N_2O_5 (prin diferenţă)	NO_3^- HNO_3	0,5741 0,5833	—
>815	N_2O_5 (prin diferenţă)	NO_3^- HNO_3	0,5741 0,5833	—

Scanned with OKEN Scanner

Ionul	Agentul de precipitare	Mediul de precipitare	Forma precipitată	Produsul de solubilitate
NO_3^-	Na_2WO_4	uscare	Azotat uscat+Na_2WO_4	—
	$C_{20}H_{16}N_4$ (nitron)	acid (acid sulfuric sau acetic)	$C_{20}H_{16}N_4 \cdot HNO_3$	—
	$C_{19}N_{24}ON_2$ (cinconina)	—	$C_{19}H_{24}ON_2 \cdot HNO_3$	—
	$C_{22}H_{19}N$(di—α—metil——naftilamina)	—	$C_{22}H_{19}N \cdot HNO_3$	—
PO_3^{3-}	$HgCl_2$	Acid	Hg_2Cl_2	$3,1 \cdot 10^{-18}$
	Oxidant şi se obţine $P_2O_7^{2-}+Mg^{2+}+NH_3+NH_4Cl$	$pH=4,5$	$Mg_2P_2O_7$	—
$H_2PO_2^-$	$HgCl_2$	acid	Hg_2Cl_2	$3,1 \cdot 10^{-18}$
PO_4^{3-}	$Bi(NO_3)_3$	neutru	$BiPO_4$	$3,2 \cdot 10^{-20}$
	$AgNO_3+TlNO_3$	—	$AgTlPO_4$	—
	$(NH_4)_2MoO_4$	acid (acid azotic)	$(NH_4)_3[P(Mo_3O_{10})_4]$	—
	$Mg^{2+}+NH_3+NH_4Cl$ (amestec magnezian)	amoniacal	$MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$	$2,5 \cdot 10^{-13}$
	$(NH_4)_2MoO_4+C_9H_6OHN$ (oxina)	—	$(C_9H_7ON)_3 \cdot H_7[P(Mo_2O_7)_6] \cdot 2H_2O$	—
	$(NH_4)_2MoO_4+[CoNO_3(NH_3)_5]^{2+}$	amoniacal	$[CoNO_3(NH_3)_5]H_3[P(Mo_{12}O_{41}]$	
$P_2O_7^{2-}$	$Mg^{2+}+NH_3+NH_4Cl$ (amestec magnezian)	$pH=4,5$	$Mg_2P_2O_7$	
	$Zn(CH_3COO)_2$	$pH=3,8$	$Zn_2P_2O_7$	—

Scanned with OKEN Scanner

Temperatura de uscare sau de calcinare, în °C	Forma cîntărită	Forma determinată	Factorul gravimetric	Observații
>950	N_2O_5 (prin diferență)	NO_3^- HNO_3	0,5741 0,5833	—
110	$C_{20}H_{16}N_4 \cdot HNO_3$	NO_3^- HNO_3	0,1652 0,1679	Se folosește soluția de nitron în acid acetic.
110	$C_{19}H_{24}ON_2 \cdot HNO_3$	NO_3^- HNO_3	0,1727 0,1755	—
105	$C_{22}H_{19}N \cdot HNO_3$	NO_3^- HNO_3	0,1722 0,1750	—
105—310	Hg_2Cl_2	PO_3^{3-} H_3PO_3	0,1628 0,1737	Ionul PO_3^{3-} reduce clorura mercurică la clorură mercuroasă în mediu acid
900	$Mg_2P_2O_7$	PO_3^{3-} H_3PO_3	0,7096 0,7368	—
105—310	Hg_2Cl_2	$H_2PO_2^-$	0,1398	—
400—900	$BiPO_4$	H_3PO_4 PO_4^{3-}	0,3125 0,3224	—
în vid, la temperatura camerei	Ag_2TlPO_4	PO_4^{3-} H_3PO_4	0,1843 0,1910	—
180—410	$(NH_4)_3[PMo_3O_{10})]_4$	PO_4^{3-} H_3PO_4	0,0506 0,0522	Precipitarea se face la cald
800—850	$P_2O_5 \cdot 24MoO_3$	PO_4^{3-} H_3PO_4	0,0264 0,0272	
în vid, la temperatura camerei	$MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$	PO_4^{3-} H_3PO_4	0,3871 0,3993	Precipitarea se face la cald
560—850	$Mg_2P_2O_7$	PO_4^{3-} H_3PO_4	0,8534 0,8828	
în vid, la temperatura camerei	$(C_9H_7ON)_3 \cdot H_7[P(Mo_2O_7)_6] \cdot 2H_2O$	PO_4^{3-} H_3PO_4	0,0408 0,0420	—
în vid la temperatura camerei	$[CoNO_3(NH_3)_5]H_3 \cdot [P(Mo_{12}O_{41})]$	PO_4^{3-} H_3PO_4	0,0464 0,0478	—
900	$Mg_2P_2O_7$	$P_2O_7^{2-}$	0,7815	—
>610	$Zn_2P_2O_7$	$P_2O_7^{2-}$ PO_4^{3-}	0,5723 0,6234	—

Scanned with OKEN Scanner

Ionul	Agentul de precipitare	Mediul de precipitare	Forma precipitată	Produsul de solubilitate
As^{3+} și AsO_3^{3-}	H_2S	acid (acid clorhidric 6n)	As_2S_3	$4 \cdot 10^{-29}$
	$H_2S \rightarrow As_2S_3$ care prin oxidare cu H_2O_2 în mediu alcalin sau HNO_3 trece în H_3AsO_4 și H_2SO_4 $Mg^{2+} + NH_3 + NH_4Cl$	amoniacal	$MgNH_4AsO_4 \cdot 6H_2O$	—
As^{5+} și AsO_4^{3-}	H_2S (gazos, sub forma unui curent repede)	acid (acid clorhidric 6n)	As_2S_5	—
	$Mg^{2+} + NH_3 + NH_4Cl$	amoniacal pH 8,2—10,2	$MgNH_4AsO_4 \cdot 6H_2O$	—
	$AgNO_3$	tampon acid acetic-acetat de sodiu	Ag_3AsO_4	$1 \cdot 10^{-22}$
	$CaCl_2$	—	$CaAsO_4$	—
	$Bi(NO_3)_3$	neutru	$BiAsO_4$	—
	$Pb(CH_3COO)_2$	neutru	$PbHAsO_4$	—
Sb^{3+} și SbO_3^{3-}	H_2S	acid (acid clorhidric 0,5)	Sb_2S_3 portocalie	$3 \cdot 10^{-27}$
	H_2S	acid (acid clorhidric 2,5n)	Sb_2S_3 neagră	—
	H_2S	acid (acid clorhidric 1,2n)	Sb_2S_3	—
	Fe	acid (acid clorhidric 0,4n)	Sb	—
	$C_6H_3(OH)_3$ (pirogalol)	neutru	$C_6H_3O_3Sb(OH)$	—
	$C_{10}H_7NHCOCH_2SH$ (tionalida)	acid	$Sb(C_{12}H_{10}ONS)_3$	—

Scanned with OKEN Scanner

Temperatura de uscare sau de calcinare, în °C	Forma cîntărită	Forma determinată	Factorul gravimetric	Observaţii
100—110	As_2S_3	As^{3+} AsO_3^{3-}	0,6090 0,9992	în absenţa oxidanţilor, alcaliilor, sulfurilor alcaline.
în vid, la temperatura camerei	$MgNH_4AsO_4 \cdot 6H_2O$	As^{3+} AsO_3^{-}	0,2589 0,4254	—
900	$Mg_2As_2O_7$	As^{3+} AsO_3^{3-}	0,4826 0,7918	
100—110	As_2S_5	As^{5+} AsO_4^{3-}	0,4831 0,8967	—
în vid, la temperat. camerei	$MgNH_4AsO_4 \cdot 6H_2O$	As^{5+} AsO_4^{3-}	0,2589 0,4808	—
900	$Mg_2As_2O_7$	As^{5+} AsO_4^{3-}	0,4826 0,8949	
500	Ag_3AsO_4	As^{5+} AsO_4^{3-}	0,1620 0,3004	Se poate face uscare la 170—180°C
900	$Ca_2As_2O_7$	As^{5+} AsO_4^{3-}	0,4383 0,4064	—
400—900	$BiAsO_4$	As^{5+} AsO_4^{3-}	0,2153 0,3993	—
900	$Pb_2As_2O_7$	As^{5+} AsO_4^{3-}	0,2217 0,4111	—
270—300 în curent de CO_2	Sb_2S_3	Sb^{3+} SbO_3^{3-}	0,7168 0,5000	—
100—110	Sb_2S_3	Sb^{3+} SbO_3^{3-}	0,7168 0,5000	Precipitarea la cald (90°C)
650—900	Sb_2O_4	Sb^{3+} SbO_3^{3-}	0,7919 1,1040	—
110	Sb	Sb^{3+} SbO_3^{3-}	1,0000 1,3942	Stibiul se poate separa şi prin reducere electrolitică.
110	$C_6H_3O_3Sb(OH)$	Sb^{3+} SbO_3^{3-}	0,4650 0,6486	—
110	$Sb(C_{12}H_{10}ONS)_3$	Sb^{3+} SbO_3^{3-}	0,1580 0,2205	Se utilizează soluţie 1% de reactiv în alcool

Scanned with OKEN Scanner

Ionul	Agentul de precipitare	Mediul de precipitare	Forma precipitată	Produsul de solubilitate
	C_9H_6NOH (oxina)	—	$Sb(C_9H_6ON)_3$	—
	$C_6H_2(OH)_3COOH$ (acidul galic)	—	galat de Sb cu o compoziție nedefinită	—
Sb^{5+} și SbO_4^{3-}	H_2S	acid	Sb_2S_5	—
	$Na_2S + [Cren_3]Cl_3$	amoniacal	$[Cren_3]\,[SbS_4]$	—
	$[Coen_2Cl_2]Cl$ (forma trans)	puternic acid (acid clorhidric)	$[Coen_2Cl_2]\,[SbCl_6]$	—
Bi^{3+}	Electroliză	acid (acid azotic)	Bi	—
	HCHO (aldehidă formică)	alcalin (hidroxid de sodiu)	Bi	—
	$(NH_4)_2CO_3$	amoniacal	$Bi(OH)CO_3$	—
	NH_4Cl sau HCl	slab acid (acid azotic)	BiOCl	$2 \cdot 10^{-9}$
	$NaBrO_3 + NaOBr$	Slab acid (acid azotic)	BiOBr	—
	KJ	slab acid (acid azotic)	BiOJ	—
	$(NH_4)_2HPO_4$	slab acid	$BiPO_4$	$3{,}2 \cdot 10^{-20}$
	H_2S	acid (acid clorhidric)	Bi_2S_3	$1{,}6 \cdot 10^{-72}$
	$K_2Cr_2O_7$	—	$Bi_2(Cr_2O_7)_3$	—
	$K_3[Cr(SCN)_6]$	—	$Bi[Cr(SCN)_6]$	—
	$HCOONH_4$ (formiat de amoniu)	slab acid (acid azotic)	$Bi(OH)\,(HCOO)_2$	—
	$C_{12}H_8N_2 + KSCN$ (*o*—fenantrolina)	slab acid (acid clorhidric)	$Bi(C_{12}H_8N_2)_2\,(SCN)_3$	—
	$C_6H_5AsO_3H_2$ (acidul fenilarsonic)	pH ~ 2	$C_6H_5AsO_3BiOH$	—
	$C_6H_3(OH)_3$ (pirogalolul)	—	$Bi(C_6H_3O_3)_3$	—

Scanned with OKEN Scanner

Temperatura de uscare sau de calcinare, în °C	Forma cîntărită	Forma determinată	Factorul gravimetric	Observații
100—120	$Sb(C_9H_6ON)_3$	Sb^{3+} SbO_3^{3-}	0,2197 0,2205	—
900	Sb_2O_4	Sb^{3+} SbO_3^{3-}	0,7919 1,1040	—
120	Sb_2S_5	Sb^{5+} SbO_4^{3-}	0,6030 0,9207	—
în vid, la temperatura camerei	$[Cren_3][SbS_4]$	Sb^{5+} SbO_4^{3-}	0,2349 0,3855	—
110	$[Coen_2Cl_2][SbCl_6]$	Sb^{5+} SbO_4^{3-}	0,2082 0,3179	—
uscat la temperatura camerei	Bi	Bi^{3+}	1,0000	—
105	Bi	Bi^{3+}	1,0000	—
900	Bi_2O_3	Bi^{3+}	0,8970	—
100	BiOCl	Bi^{3+}	0,8024	—
105	BiOBr	Bi^{3+}	0,6854	—
105	BiOJ	Bi^{3+}	0,5939	—
400—900	$BiPO_4$	Bi^{3+}	0,6876	—
100	Bi_2S_3	Bi^{3+}	0,8129	—
120	$Bi_2(Cr_2O_7)_3$	Bi^{3+}	0,3921	—
în vid, la temperatura camerei	$Bi[Cr(SCN)_6]$	Bi^{3+}	0,3429	—
400—900	Bi_2O_3	Bi^{3+}	0,8970	—
în vid, la temperatura camerei	$Bi(C_{12}H_8N_2)_2(SCN)_3$	Bi^{3+}	0,2813	Se spală final cu alcool și eter
110	$C_6H_5AsO_3BiOH$	Bi^{3+}	0,4906	—
110	$Bi(C_6H_3O_3)_3$	Bi^{3+}	0,3495	—

Scanned with OKEN Scanner

Ionul	Agentul de precipitare	Mediul de precipitare	Forma precipitată	produsul de solubilitate
Bi^{3+}	$C_6H_2(OH)_3COOH$ (acidul galic)	—	galat de bismut cu o compoziție nedefinită	—
	C_9H_6OHN (oxina)	—	$Bi(C_9H_6ON)_3 \cdot H_2O$	—
	$C_6H_4OHCHNOH$ (sacilaldoxima)	—	$Bi(C_7H_5O_2N)_3$	—
	C_6H_4NSCSH (2-mercaptobenztiazolul)	—	$Bi(C_7H_4NS_2)_3$	—
	$C_9H_4J_2OHN$ (diiodoxina)	—	$Bi(C_9H_4J_2ON)_3$	—
	$C_{10}H_7NHCOCH_2SH$ (tionalida)	—	$Bi(C_{12}H_{10}ONS)_3H_2O$	—
VO_3^- sau VO_4^{3-}	$Hg_2(NO_3)_2$	neutru	$Hg_2(VO_3)_2$	—
	$AgNO_3$	CH_3COOH	$AgVO_3$	$1{,}3 \cdot 10^{-10}$
	$AgNO_3$	$NH_3 + CH_3COONH_4$	Ag_3VO_4	—
	$BaCl_2$	—	$Ba(VO_3)_2$	—
	$C_6H_5NNOONH_4$ (cupferona)	acid (acid sulfuric diluat)	cupferonat de vanadil cu o compoziție nedefinită	—
	C_9H_6NOH (oxina)	—	$V_2O_3(C_9H_6ON)_4$	—
	$C_{10}H_6NOOH$ (α-nitrozo-β-naftolul)	—	$VO_2(C_{10}H_6O_2N)$	—
Nb^{5+} și (sau) Ta^{5+}	$NH_3 + NH_4Cl$	slab alcalin	$Nb_2O_5 \cdot H_2O$ $Ta_2O_5 \cdot H_2O$	—

Scanned with OKEN Scanner

Temperatura de uscare sau de calcinare, în °C	Forma cîntărită	Forma determinată	Factorul gravimetric	Observații
950	Bi_2O_3	Bi^{3+}	0,8970	—
110	$Bi(C_9H_6ON)_3 \cdot H_2O$	Bi^{3+}	0,3160	—
800	Bi_2O_3	Bi^{3+}	0,8970	
900	Bi_2O_3	Bi^{3+}	0,8970	—
950	Bi_2O_3	Bi^{3+}	0,8970	—
110	$Bi(C_9H_4J_2ON)_3$	Bi^{3+}	0,1496	—
110	$Bi(C_{12}H_{10}ONS)_3H_2O$	Bi^{3+}	0,2386	—
900	Bi_2O_3	Bi^{3+}	0,8970	
700—950	V_2O_5	V^{5+}	0,5601	—
		VO_3^-	1,0880	
		VO_4^{3-}	1,2639	
60—500	$AgVO_3$	V^{5+}	0,2463	—
		VO_3^-	0,4780	
		VO_4^{3-}	0,5553	
100—150	Ag_3VO_4	V^{5+}	0,1162	—
		VO_3^-	0,2253	
		VO_4^{3-}	0,2618	
120	$Ba(VO_3)_2$	V^{5+}	0,3039	—
		VO_3^-	0,5902	
		VO_4^{3-}	0,6857	
600	V_2O_5	V^{5+}	0,5601	Nu trebuie depășită temperatura de 600°C la calcinare deoarece se topește V_2O_5
		VO_3^-	1,0880	
		VO_4^{3+}	1,2636	
110	$V_2O_3(C_9H_6ON)_4$	V^{5+}	0,1403	—
		VO_3^-	0,2724	
		VO_4^{3-}	0,3166	
110	$VO_2(C_{10}H_6O_2N)$	V^{5+}	0,1998	—
		VO_3^-	0,3880	
		VO_4^{3-}	0,4507	
850—1000	Nb_2O_5	Nb^{5+}	0,6990	Niobiul și tentalul se găsesc în natură împreună
	Ta_2O_5	Ta^{5+}	0,8190	

Scanned with OKEN Scanner

Ionul	Agentul de precipitare	Mediul de precipitare	Forma precipitată	Produsul de solubilitate
Nb și (sau) Ta^{5+}	$(CH_2)_6N_4$+ (hexametilentetramina) $C_6H_3(OH)_3$(pirogalolul)	neutru	$Nb_2O_5 \cdot H_2O$ $Ta_2O_5 \cdot H_2O$	—
	Tanin	neutru	Nb_2O_5+tanin Ta_2O_5+tanin	—
	$C_6H_5NNOONH_4$ (Cupferona)	acid (acid clorhidric sau sulfuric)	Nb-cupferonat Ta-cupferonat	—
	C_9H_6NOH (oxina)	—	Nb-oxinat Ta-oxinat	—
	$C_6H_5AsO_3H_2$ (acidul fenilarsonic)	—	Nb-fenilarsonat Ta-fenilarsonat	—
	$C_6H_5NOHCOC_6H_5$ (N-benzoil -N-fenilhidroxilamina)	*p*H 1,5—3 (Ta) *p*H 5,5—6,5 (Nb)	compus neunitar $Nb(C_{13}H_{10}O_2N)_3$	—
O_2	absorbant	—	absorbant+oxigen	
	H_2	în prezență de catalizator	H_2O(se absoarbe pe un deshidratant)	
S	Extracție cu CS_2	se evaporă	S	
	Oxidare cu Br_2 la H_2SO_4 +$BaCl_2$	acid	$BaSO_4$	$1 \cdot 10^{-10}$
S^{2-}	$CuSO_4$	acid	CuS	$8{,}5 \cdot 10^{-45}$
	Oxidare cu: Br_2, HNO_3, $NaNO_3$+Na_2CO_3 sau Na_2O_2+Na_2CO_3 se obține Na_2SO_4 se precipită cu $BaCl_2$	acid	$BaSO_4$	$1 \cdot 10^{-10}$
SO_3^{2-} S_2O^{2-} $S_2O_4^{2-}$	Oxidare cu: Br_2 sau H_2O_2+NH_3 se obține H_2SO_4 +$BaCl_2$	—	$BaSO_4$	$1 \cdot 10^{-10}$
SO_4^{2-}	$BaCl_2$	acid	$BaSO_4$	$1 \cdot 10^{-10}$
	$C_{12}H_{12}N_2 \cdot HCl$ (benzidina)	slab acid (acid clorhidric)	$C_{12}H_{12}N_2 \cdot H_2SO_4$	

Scanned with OKEN Scanner

Temperatura de uscare sau de calcinare, în °C	Forma cîntărită	Forma determinată	Factorul gravimetric	Observații
1000—1050	Nb_2O_5 Ta_2O_5	Nb + Ta^{5+}	0,6990 0,8190	—
850—1000	Nb_2O_5 Ta_2O_5	Nb^{5+} Ta^{5+}	0,6990 0,8190	Se poate face precipitarea și din mediu acid (H~3)
700—1000	Nb_2O_5 Ta_2O_5	Nb^{5+} Ta^{5+}	0,6990 0,8190	—
700—900	Nb_2O_5 Ta_2O_5	Nb^{5+} Ta^{5+}	0,6990 0,8190	—
800—950	Nb_2O_5 Ta_2O_5	Nb^{5+} Ta^{5+}	0,6990 0,8190	—
1100 1100	Ta_2O_5 Nb_2O_5	Ta^{5+} Nb^{5+}	0,8190 0,6990	prin reglarea H-ului se pot separa.
—	absorbant +oxigen	O_2	1,0000	Prin diferența: (absorbant +oxigen)—absorbant
—	deshidratant+apă	O_2	0,8888	Prin diferență se află cantitatea de apă.
—	S	S	1,0000	Piridina este de asemenea dizolvant al sulfului
—	$BaSO_4$	S	0,1373	Precipitarea se face la cald
800—940	CuO	S^{2-} H_2S	0,4031 0,4285	—
800—950	$BaSO_4$	S^{2-} H_2S	0,1373 0,1460	Precipitarea se face la cald
800—950	$BaSO_4$	SO_3^{2-} $S_2O_3^{2-}$ $S_2O_4^{2-}$	0,3430 0,2402 0,2745	Precipitare la cald
800—950	$BaSO_4$	SO_4^{2-}	0,4115	Precipitarea la cald
72—130	$C_{12}H_{12}N_2 \cdot H_2SO_4$	SO_4^{2-} H_2SO_4	0,3404 0,3474	Reactivul este folosit în soluție acetică

Scanned with OKEN Scanner

Ionul	Agentul de precipitare	Mediul de precipitare	Forma precipitată	Produsul de solubilitate
SeO_3^{2-} și SeO_4^{2-}	reducere cu: SO_2, $NaHSO_3$, Na_2SO_3, $K_2S_2O_5$, $FeCl_2$, $FeSO_4$, $SnCl_2$, $N_2H_4 \cdot H_2O$, $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$, $N_2H_4 \cdot HCl$, $H_2NOH \cdot HCl$	acid (acid clorhidric 14—20%)	Se	—
	$Pb(CH_3COO)_2$	—	$PbSeO_4$	—
TeO_3^{2-} și TeO_4^{2-}	reducere cu: Na_2SO_3, $NaHSO_3$, $K_2S_2O_5$, $KJ+SO_2$, $VOSO_4$, $N_2H_4 \cdot H_2O$, $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$, $N_2H_4 \cdot HCl$, $H_2NOH \cdot HCl$	acid (acid clorhidric 7—15%)	Te	—
	$(CH_2)_6N_4$	acid	Te	—
	$Pb(CH_3COO)_2$	—	$PbTeO_4$	—
	$[Cr(NH_3)_6]Cl_3$	amoniacal	$[Cr(NH_3)_6]_2(H_4TeO_6)_3$	—
Cr^{3+}	NH_3	*p*H 6—8	$Cr(OH)_3 \cdot nH_2O$	—
	NH_4NO_2	*p*H 4,6—6	$Cr(OH)_3 \cdot nH_2O$	—
	$KJ+KJO_3$	*p*H 7,6	$Cr(OH)_3 \cdot nH_2O$	—
	KOCN	*p*H 9,3	$Cr(OH)_3 \cdot nH_2O$	—
	$Hg_2(NO_3)_2$	puternic acid (acid azotic)	Hg_2CrO_4	$2 \cdot 10^{-9}$

Scanned with OKEN Scanner

Temperatura de uscare sau de calcinare, în °C	Forma cîntărită	Forma determinată	Factorul gravimetric	Observații
105	Se	SeO_3^{2-} SeO_4^{2-}	1,6079 1,8105	—
105	$PbSeO_4$	Se SeO_3^{2-} SeO_4^{2-}	0,2255 0,3628 0,4085	—
105	Te	TeO_3^{2-} TeO_4^{2-}	1,3761 1,5016	—
150	Te	TeO_3^{2-} TeO_4^{2-}	1,3761 1,5016	—
100—110	$PbTeO_4$	Te TeO_3^{2-} TeO_4^{2-}	0,3200 0,4405 0,4807	—
în vid, la temperatura camerei	$[Cr(NH_3)_6]_2(H_4TeO_6)_3$	Te TeO_3^{2-} TeO_4^{2-}	0,3875 0,5333 0,7758	—
800—950	Cr_2O_3	Cr^{3+}	0,6843	—
800—950	CrO_3	Cr^{3+}	0,6843	—
800—950	Cr_2O_3	Cr^{3+}	0,6843	—
800—950	Cr_2O_3	Cr^{3+}	0,6843	—
800—950	Cr_2O_3	Cr^{3+}	0,6843	—

Scanned with OKEN Scanner

Ionul	Agentul de precipitare	Mediul de precipitare	Forma precipitată	Produsul de solubilitate
	$CO(NH_2)_2$ (ureea)	pH 5,5	$Cr(OH)_3 \cdot nH_2O$	$1 \cdot 10^{-30}$
	C_9H_6NOH (oxina)	slab acid	$Cr(C_9H_6ON)_3$	—
CrO_4^{2-} $Cr_2O_7^{2-}$	$BaCl_2$	slab acid (acid acetic)	$BaCrO_4$	$2 \cdot 10^{-10}$
	$AgNO_3$	neutru	Ag_2CrO_4	$2 \cdot 10^{-12}$
	$Pb(CH_3COO)_2$	slab acid (acid acetic)	$PbCrO_4$	$1{,}8 \cdot 10^{-14}$
MoO_4^{2-}	H_2S	acid (acid sulfuric 1 n)	MoS_3	—
	$Hg_2(NO_3)_2$	neutru	Hg_2MoO_4	—
	$Pb(CH_3COO)_2$	acid acetic + acetat de amoniu	$PbMoO_4$	—
	$AgNO_3$	acid (acid azotic)	Ag_2MoO_4	$3{,}2 \cdot 10^{-11}$
	$BaCl_2$	neutru	$BaMoO_4$	—
	C_9H_6NOH	acid acetic + acetat de amoniu	$MoO_2(C_9H_6ON)_2$	—
	$C_6H_5CNOHCHOHC_6H_5$ (α—benzoinoxima)	apă + acetonă	$MoO_2(C_{14}H_{12}O_2N)_2$	—
	$C_6H_5NOHCOC_6H_5$ (N—benzoil—N—fenilhidroxilamina)	acid (HCl 2*n*)	$MoO_2(C_{13}H_{10}O_2N)_2$	—
WO_4^{2-}	HCl sau HNO_3	puternic acid	$H_2WO_4 \cdot n\,H_2O$	—
	$Hg_2(NO_3)_2$	neutru	Hg_2WO_4	—

Scanned with OKEN Scanner

Temperatura de uscare sau de calcinare, în °C	Forma cîntărită	Forma determinantă	Factorul gravimetric	Observații
800—950	Cr_2O_3	Cr^{3+}	0,6843	—
105—110	$Cr(C_9H_6ON)_3$	Cr^{3+}	0,1073	—
500—600	Cr_2O_3	Cr^{3+}	0,6843	
130	$BaCrO_4$	Cr^{3+}	0,2053	—
		CrO^{2-}	0,4579	
		$Cr_2O_7^{2-}$	0,4263	
130	Ag_2CrO_4	Cr^{3+}	0,1568	—
		CrO_4^{2-}	0,3497	
		$Cr_2O_7^{2-}$	0,3256	
130	$PbCrO_4$	Cr^{3+}	0,1609	—
		CrO_4^{2-}	0,3589	
		$Cr_2O_7^{2-}$	0,3342	
500—550	MoO_3	MoO_4^{2-}	1,1111	—
		Mo	0,6666	
800	MoO_3	MoO^{2-}	1,1111	—
		Mo	0,6666	
600	$PbMoO_4$	MoO_4^{2-}	0,4358	—
		Mo	0,2613	
90—250	Ag_2MoO_4	MoO_4^{2-}	0,4256	—
		Mo	0,2554	
110—250	$BaMoO_4$	MoO^{2-}	0,5380	—
		Mo	0,3237	
90—200	$MoO_2(C_9H_6ON)_2$	MoO_4^{2-}	0,3845	—
		Mo	0,2305	
105	$MoO_2(C_{14}H_{12}O_2N)_2$	MoO_4^{2-}	0,2758	—
600	MoO_3	MoO_4^{2-}	1,1111	—
110	$MoO_2(C_{13}H_{10}O_2N)_2$	MoO_4^{2-}	0,2897	
500—525	MoO_3	MoO_4^{2-}	1,1111	
800	WO_3	WO_4^{2-}	1,0689	—
		W	0,7930	
800	WO_3	WO_4^{2-}	1,0689	—
		W	0,7930	

Scanned with OKEN Scanner

Ionul	Agentul de precipitare	Mediul de precipitare	Forma precipitată	Produsul de solubilitate
	$Hg(NO_3)_2$	neutru	$HgWO_4$	—
	$C_{19}H_{22}ON_2$ (cinconina)	puternic acid	$H_2WO_4 \cdot nH_2O$	—
	$H_2NC_6H_4C_6H_4NH_2 \cdot HCl$ (clorhidrat de benzidină)	slab acid	$C_{12}H_{12}N_2 \cdot H_2WO_4$	—
	$C_{20}H_{16}N_4$ (nitron)	acid	$C_{20}H_{16}N_4 \cdot H_2WO_4$	—
	$C_6H_5CNOHCHOHC_6H_5$ (α—benzoinoxima)	—	$WO_2(C_{14}H_{12}O_2N)_2$	—
	$[(C_6H_5)_4As]Cl$ (clorura de tetrafenil arsoniu)	—	$[(C_6H_5)_4As]_2WO_4$	—
	C_9H_6NOH (oxina)	acid (acid acetic)	$WO_2(C_9H_6ON)_2$	—
	$C_9H_4Br_2NOH$ (dibrom—5,7—oxină)	slab acid	$WO_2(C_9H_4Br_2ON)_2$	—
UO_2^{2+}	NH_3 C_5H_5N $C_6H_5COONH_4$ $(CH_2)_6N_4$ tanin	neutru sau amoniacal $pH > 5,6$	$(NH_4)_2U_2O_7$	—
	$(NH_4)_2S$	slab alcalin	UO_2S	—
	$(NH_4)_2HPO_4$	amoniacal	$UO_2HPO_4 \cdot nH_2O$	—
	C_9H_6NOH (oxina)	acid (acid acetic) pH 4—9	$UO_2(C_9H_6ON)_2 \cdot C_9H_6NOH$	—
	$C_6H_4NCOHCNOH$ (isatin—β—oxima)	—	$UO_2(C_8H_5O_2N_2)_2$	—

Scanned with OKEN Scanner

Temperatura de uscare sau de calcinare, în °C	Forma cîntărită	Forma determinată	Factorul gravimetric	Observații
800	WO_3	WO_4^{2-}	1,0689	—
		W	0,7930	
800	WO_3	WO_4^{2-}	1,0689	—
		W	0,7930	
800	WO_3	WO_4^{2-}	1,0689	—
		W	0,7930	
600—700	WO_3	WO_4^{2-}	1,0689	—
		W	0,7930	
1 000	WO_3	WO_4^{2-}	1,0698	—
		W	0,7930	
1000	WO_3	WO_4^{2-}	1,0689	—
		W	0,7930	
120	$WO_2(C_9H_6ON)_2$	WO_4^{2-}	0,4920	—
		W	0,3647	
110—120	$WO_2(C_9H_4Br_2ON)_2$	WO_4^{2-}	0,3024	—
		W	0,2244	
750—950	U_3O_8	UO_2^{2+}	0,9620	—
		U^{4+}	0,8480	
850—950	U_3O_8	UO_2^{2+}	0,9620	—
		U^{4+}	0,8480	
700—900	$(UO_2)_2P_2O_7$	UO_2^{+}	0,7670	—
		U^{4+}	0,6668	
160	$UO_2(C_9H_6ON)\cdot C_9H_6NOH$	UO_2^{+}	0,3841	—
		U^{4+}	0,3384	
500—600	U_3O_8	UO_2^{2+}	0,9620	
		U^{4+}	0,8480	
120—130	$UO_2(C_8H_5O_2N_2)_2$	UO_2^{2+}	0,4561	—
		U^{4+}	0,4020	

Scanned with OKEN Scanner

Ionul	Agentul de precipitare	Mediul de precipitare	Forma precipitată	Produsul de solubilitate
UO_2^{2+} și U^{4+}	$C_6H_5NNOONH_4$ (cupferona)	neutru puternic acid	$UO_2(C_6H_5O_2N_2)_2$ $U(C_6H_5O_2N_2)_4$	—
U^{4+}	$H_2C_2O_4$	acid	$U(C_2O_4)_2$	—
	NaF	—	UOF_2	—
F^-	$CaCl_2$	neutru slab acid sau slab alcalin	CaF_2	$4 \cdot 10^{-11}$
	$PbCl_2$	*p*H 4,1—4,8	PbClF	—
	$Bi(NO_3)_3$	acid (acid acetic)	BiF_3	—
	$La(CH_3COO)_3$	$CH_3COOH + CH_3COONa$	$LaF_3 + La(OH)_3$	—
	$BaCl_2$	*p*H ~ 5	BaF_2	$1,7 \cdot 10^{-6}$
	$UOSO_4$	neutru sau slab acid	$UOF_2 \cdot 2H_2O$	—
	$(C_6H_5)_3SnCl$ (clorura de trifenil—staniu)	neutru *p*H 4—8	$(C_6H_5)_3SnF$	—
$[SiF_6]^{2-}$	$BaCl_2$	—	$Ba[SiF_6]$	—
Cl^-	$AgNO_2$	acid (acid azotic)	AgCl	$1,1 \cdot 10^{-10}$
	$Hg_2(NO_3)_2$	acid (acid azotic)	Hg_2Cl_2	$3,1 \cdot 10^{-18}$
ClO_2^-	$Pb(NO_3)_2$	slab acid (acid azotic)	$Pb(ClO_2)_2$	—
ClO_3^-	$C_{20}H_{16}N_4$ (1,4—difenil—3,5—endanilo—4,5—dihidro—1,2,4—triazol sau nitron)	slab acid (acid sulfuric)	$C_{20}H_{16}N_4 \cdot HClO_3$	—

Scanned with OKEN Scanner

Temperatura de uscare sau de calcinare, în °C	Forma cîntărită	Forma determinată	Factorul gravimetric	Observații
800—950	U_3O_8	UO_2^{2+}	0,9620	—
800—950	U_3O_8	U^{4+}	0.8480	
120	$U(C_2O_4)_2$	U^{4+}	0,5749	—
		UO_2^{2+}	0,6522	
120	UOF_2	U^{4+}	0,8151	—
		UO_2^{2+}	0,9246	
400—950	$CaF_2+H_2SO_4$ (încălzire) rezultă $CaSO_4$	F^-	0,4867	Pentru flocularea precipitatului se adaugă puțin tanin sau soluție de gelantină
		HF	0,5125	
		F^-	0,2791	
		HF	0,2941	
70—540	PbClF	F^-	0,0726	—
		HF	0,0765	
50—93	BiF_3	F^-	0,2143	—
		HF	0,2256	
475—946	$LaF_3 \cdot La_2O_3$	F^-	0,1096	—
		HF	0,1150	
500	BaF_2	F^-	0,2167	—
		HF	0,2282	
810—960	U_3O_8	F^-	0,1354	—
		HF	0,1425	
<160	$(C_6H_5)_3SnF$	F^-	0,0515	—
		HF	0,0543	
120	$Ba[SiF_6]$	$[SiF_6]^{2-}$	0,5084	—
		F	0,4079	
70—450	AgCl	Cl^-	0,2474	Precipitare la cald
		HCl	0,2546	
<130	Hg_2Cl_2	Cl^-	0,1504	—
		HCl	0,1546	
<77	$Pb(ClO_2)_2$	ClO_2^-	0,3943	—
		$HClO_2$	0,4006	
105	$C_{20}H_{16}N_4 \cdot HClO_3$	ClO_3^-	0,2105	—
		$HClO_3$	0,2129	

Scanned with OKEN Scanner

Ionul	Agentul de precipitare	Mediul de precipitare	Forma precipitată	Produsul de solubilitate
ClO_4^-	KCl	acid (acid clorhidric)	$KClO_4$	—
	$C_{20}H_{16}N_4$ (nitron)	slab acid (acid sulfuric)	$C_{20}H_{16}N_4 \cdot HClO_4$	—
Br^-	$AgNO_3$	acid (acid azotic)	AgBr	$4,1 \cdot 10^{-13}$
BrO_3^-	$AgNO_3$	slab acid (acid azotic)	AgBr	$4,1 \cdot 10^{-13}$
J^-	$AgNO_3$	slab acid (acid azotic)	AgJ	1.10^{-16}
	$CuSO_4$	slab acid (acid sulfuric)	CuJ	$5 \cdot 10^{-12}$
	$TlNO_3$	acid (acid azotic)	TlJ	$2,8 \cdot 10^{-8}$
	$Pb(NO_3)_2$	slab acid (acid azotic)	PbJ_2	$1,3 \cdot 10^{-8}$
JO_3^-	$AgNO_3$	neutru	$AgJO_3$	$2 \cdot 10^{-8}$
Mn^{2+}	$H_2S + NH_3$	$pH > 7$	MnS	$5,6 \cdot 10^{-16}$
	$(NH_4)_2S_2O_8$; H_2O_2 sau Br_2	amoniacal	$MnO_2 \cdot H_2O$	—
	$(NH_4)_2HPO_4$	amoniacal	$MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$	—
	C_5H_5N + KSCN (piridină + tiocianat de potasiu)	neutru	$Mn(C_5H_5N)_2(SCN)_2$	—
	$(NH_4)_2C_2O_4$	slab acid	MnC_2O_4	—
	C_9H_6NOH (oxina) + mici cantităţi de Na_2SO_3 (pentru a menţine un mediu reducător)	pH 5,7—10	$Mn(C_9H_6ON)_2$	—

Scanned with OKEN Scanner

Temperatura de uscare sau de calcinare, în °C	Forma cîntărită	Forma determinată	Factorul gravimetric	Observații
110	$KClO_4$	ClO_4^- $HClO_4$	0,7178 0,7328	—
105	$C_{20}H_{16}N_4 \cdot HClO_4$	ClO_4^- $HClO_4$	0,2409 0,2434	—
130	AgBr	Br^- HBr	0,4256 0,4309	Precipitare la cald
130	AgBr	BrO_3^- $HBrO_3$	0,6812 0,6865	—
60—700	AgJ	J^- HJ	0,5405 0,5449	Precipitare la cald
60—300	CuJ	J^- HJ	0,6664 0,6716	—
60—470	TlJ	J^- HJ	0,3830 0 3860	—
60—370	PbJ_2	J^- HJ	0,5504 0,5549	—
80—400	$AgJO_3$	JO_3^- HJO_3	0,6184 0,6221	—
450—550 (în curent de hidrogen)	MnS	Mn^{2+}	0,6315	—
450—550 (în aer)	$MnSO_4$	Mn^{2+}	0,3638	
1 000—1 100 (în aer)	Mn_3O_4	Mn^{2+}	0,7203	
1000—1 100	Mn_3O_4	Mn^{2+}	0,7203	—
105—110 950	$MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$ $Mn_2P_2O_7$	Mn^{2+} Mn^{2+}	0,2954 0,3871	—
în vid, la temperatura camerei	$Mn(C_5H_5N)_2(SCN)_2$	Mn^{2+}	0,1669	—
105—120	MnC_2O_4	Mn^{2+}	0,3843	—
150	$Mn(C_9H_6ON)_2$	Mn^{2+}	0,1601	—

Scanned with OKEN Scanner

Ionul	Agentul de precipitare	Mediul de precipitare	Forma precipitată	Produsul de solubilitate
MnO_4^-	$[P(C_6H_5)_4]NO_3$	—	$[P(C_6H_5)_4]MnO_4$	—
TcO_4^-	$As(C_6H_5)_4]Cl$	*p*H 8—10 (realizat cu soluție de Na_2CO_3)	$[As(C_6H_5)_4]TcO_4$	—
	$C_{20}H_{16}N_4$ (nitron)	slab acid	$C_{20}H_{16}N_4 \cdot HTcO_4$	—
ReO_4^-	$C_{20}H_{16}N_4$ (nitron)	—	$C_{20}H_{16}N_4 \cdot HReO_4$	—
	$[As(C_6H_5)_4]Cl$	acid sau bazic	$[As(C_6H_5)_4]ReO_4$	—
Fe^{3+}	NH_3+NH_4Cl $KJ+KJO_3$ $NaNO_2+NH_3$ $(CH_2)_6N_4$	*p*H>4 *p*H=7,6 *p*H 4,6—6,0 *p*H=5,4	$Fe(OH)_3 \cdot nH_2O$	$1,1 \cdot 10^{-36}$
	CH_3COONa $C_6H_5COONH_4$ $HCOONH_4$	*p*H 4,3—5,2 *p*H 3,5—4 *p*H 3,5—4	săruri bazice de Fe (III)	—
	H_2S+NH_3 sau $(NH_4)_2S$	amoniacal *p*H=9	$FeS+Fe_2S_3$	—
	$(NH_4)_2HPO_4$	amoniacal	$FePO_4$	—
	$C_6H_5NNOONH_4$ (cupferona)	acid (acid clorhidric *p*H=2)	$Fe(C_6H_5O_2N_2)_3$	—
	$C_{10}H_7NNOONH_4$ (neocupferona)	acid *p*H=2	$Fe(C_{10}H_7O_2N_2)_3$	—
	$C_6H_5NOHCOC_6H_5$ (N—benzoil—N—fenil-hidroxilamina)	—	$Fe(C_{13}H_{10}O_2N)_3$	—
	$C_{10}H_6NOOH$ (α—nitrozo-β-naftol)	—	$Fe(C_{10}H_6O_2N)_3$	—
	C_9H_6NOH (oxina)	*p*H 3—11 (tampon acetat)	$[Fe(C_9H_6ON)_3$	—
	C_9H_4BrNOH (dibromoxina)	acid (*p*H 1,3—1,9)	$Fe(C_9H_4Br_2ON)_3$	—

Scanned with OKEN Scanner

Temperatura de uscare sau de calcinare, în °C	Forma cîntărită	Forma determinată	Factorul gravimetric	Observații
în vid, la temperatura camerei	$(C_6H_5)_4]MnO_4$	Mn^{2+} MnO_4^-	0,1198 0,2597	—
	$[As(C_6H_5)_4]TcO_4$	TcO_4^- Tc	0,2985 0,1817	—
105	$C_{20}H_{16}N_4 \cdot HTcO_4$	TcO_4^- Tc	0,3424 0,2079	—
110	$C_{20}H_{16}N_4 \cdot HReO_4$	ReO_4^- Re	0,4442 0,3306	—
110	$[As(C_6H_5)_4]ReO_4$	ReO_4^- Re	0,3952 0,2941	—
850—1 100	Fe_2O_3	Fe^{3+}	0,6994	—
850—1 100	Fe_2O_3	Fe^{3+}	0,6994	—
850—1 100	Fe_2O_3	Fe^{3+}	0,6994	—
500	$FePO_4$	Fe^{3+}	0,3703	—
850—1 000	Fe_2O_3	Fe^{3+}	0,6994	—
65 850—1 000	$Fe(C_{10}H_7O_2N_2)_3$ Fe_2O_3	Fe^{3+} Fe^{3+}	0,0905 0,6994	—
850—1 000	Fe_2O_3	Fe^{3+}	0,6994	—
850—1 000	Fe_2O_3	Fe^{3+}	0,6994	—
130	$Fe(C_9H_6ON)_3$	Fe^{3+}	0,1144	—
70	$Fe(C_9H_4Br_2ON)_3$	Fe^{3+}	0,0591	—

Scanned with OKEN Scanner

Ionul	Agentul de precipitare	Mediul de precipitare	Forma precipitată	Produsul de solubilitate
	electroliză	soluții oxalice	Fe	—
Co^{2+}	electroliză	NH_3 + + $(NH_4)_2SO_4$ + reducător ($NH_2NH_2 \cdot H_2SO_4$)	Co	—
	$H_2S + NH_3$ sau $(NH_4)_2S$	amoniacal	CoS	$3 \cdot 10^{-23}$
	$NaOH + K_2S_2O_8$ sau H_2O_2	alcalin	$Co(OH)_3$	$2{,}5 \cdot 10^{-43}$
	$(NH_4)_2HPO_4$	neutru	$CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$	—
	KNO_2	slab acid (acid acetic)	$K_3[Co(NO_2)_6]$ se electrolizează	—
	$C_5H_5N + KSCN$ (piridină + tiocinat de potasiu)	—	$Co(C_5H_5N)_4(SCN)_2$	—
	$C_{10}H_6NOOH$ (α—nitrozo—β—naftol)	acid (acid acetic sau clorhidric)	$Co(C_{10}H_6O_2N)_3 \cdot 3H_2O$	—
	C_9H_6NOH (oxina)	acid (acid acetic)	$Co(C_9H_6ON)_2 \cdot 2H_2O$	—
	$C_9H_4Br_2NOH$ (5,7—dibromoxina)	slab acid	$Co(C_9H_4Br_2ON)_2$	—
	$C_6H_4NH_2COONa$ (antranilatul de sodiu)	*p*H 4—6	$Co(C_7H_6O_2N)_2$	—
	$C_6H_3BrNH_2COOH$ (acidul 5—bromantranilic)	*p*H ~ 6	$Co(C_7H_5BrO_2N)_2$	—
	$C_{10}H_7NH_2NO$ (β— nitrozo α-naftilamina)	—	$Co(C_{10}H_7ON_2)_2$	—

Scanned with OKEN Scanner

Temperatura de uscare sau de calcinare, în °C	Forma cîntărită	Forma determinată	Factorul gravimetric	Observații
se usucă la temperatura camerei	Fe	Fe^{3+}	1,0000	—
se usucă la temperatura camerei	Co	Co^{2+}	1,0000	—
1 000 (în curent de H_2)	Co	Co^{2+}	1,0000	—
450—550 (în aer)	$CoSO_4$	Co^{2+}	0,3802	
900—950 (în aer)	Co_3O_4	Co^{2+}	0,7342	
1 000 (în curent de H_2)	Co	Co^{2+}	1,0000	—
990—950 (în aer)	Co_3O_4	Co^{2+}	0,7342	
în vid, la temperatura camerei 900	$CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$ $Co_2P_2O_7$	Co^{2+} Co^{2+}	0,3103 0,4039	—
se usucă la temperatura camerei	Co	Co^{2+}	1,0000	Ionul Co^{2+} oxidat la Co^{3+}
Temperatura camerei 900—950	$Co(C_5H_5N)_4(SCN)_2$ Co_3O_4	Co^{2+} Co^{2+}	0,1199 0,7342	—
130 450—550 900—950	$Co(C_{10}H_6O_2N)_3$ $CoSO_4$ Co_3O_4	Co^{2+} Co^{2+} Co^{2+}	0,1024 0,3802 0,7342	În prealabil a fost oxidat ionul Co^{2+} la Co^{3+} cu H_2O_2
180	$Co(C_9H_6ON)_2$	Co^{2+}	0,1697	—
120	$Co(C_9H_4Br_2ON)_2$	Co^{2+}	0,0889	—
120	$Co(C_7H_6O_2N)_2$	Co^{2+}	0,1779	—
105—120	$Co(C_7H_5BrO_2N)_2$	Co^{2+}	0,1205	—
120	$Co(C_{10}H_7ON_2)_2$	Co^{2+}	0,1029	se oxidează Co^{2+} la Co^{3+}

Scanned with OKEN Scanner

Ionul	Agentul de precipitare	Mediul de precipitare	Forma precipitată	Produsul de solubilitate
Ni^{+}	electroliză	amoniacal	Ni	—
	$NaOH$+oxidanți ($K_2S_2O_8$, Br_2)	alcalin	$Ni(OH)_3$	—
	H_2S+NH_3 sau $(NH_4)_2S$	amoniacal	NiS	$1,4\cdot10^{-24}$
	K_2CO_4 (percarbonat de potasiu)	amoniacal	$NiCO_4$	—
	$C_5H_5N+NH_4SCN$ (piridină+tiocianat de potasiu)	neutru	$Ni(C_5H_5N)_4(SCN)_2$	—
	$C_4H_6(NOH)_2$ (dimetilglioxima)	pH 4,5—10 amoniacal	$Ni(C_4H_7O_2N_2)_2$	—
	$C_7H_{10}(NOH)_2$ 1,2—cicloheptandion-dioxima sau heptoxima)	pH~3,5	$Ni(C_7H_{11}O_2N_2)_2$	—
	$C_6H_8(NOH)_2$ (1,2—ciclohexandion-dioxima sau nioxima)	amoniacal	$Ni(C_6H_9O_2N_2)_2$	—
	$(H_2N)_2C_2(NOH)_2$ (diaminoglioxima)	amoniacal	$Ni(C_2H_5O_2N_4)_2\cdot2H_2O$	—
	C_9H_6NOH (oxina)	slab acid (acid acetic)	$Ni(C_9H_6ON)_2\cdot2H_2O$	—
	$C_6H_4NH_2COOH$ (acidul antranilic)	pH ~ 6	$Ni(C_7H_6O_2N)_2$	—
	$C_6H_3BrNH_2COOH$ (acidul 5—bromantranilic)	pH 4—6	$Ni(C_7H_5BrO_2N)_2$	—
	$C_{10}H_7NH_2NO$ (β—nitrozo—α—naftilamina)	—	$Ni(C_{10}H_7ON_2)_2$	—
Ru^{4+}	$NaHCO_3$	pH=6	$Ru(OH)_4$	—
RuO^{2-}	Zn	puternic alcalin	Ru	—
	$C_{10}H_7NHCOCH_2SH$ (tionalida)	puternic acid (acid clorhidric)	Ru—tionalidă	—

Scanned with OKEN Scanner

Temperatura de uscare sau de calcinare în °C	Forma cîntărită	Forma determinată	Factorul gravimetric	Observații
se usucă la temperatura camerei	Ni	Ni^{2+}	1,0000	—
900	NiO	Ni^{2+}	0,7858	—
900 (în curent de H_2)	NiS	Ni^{2+}	0,6471	—
500 (în aer)	$NiSO_4$	Ni^{2+}	0,3793	
400	$NiCO_4$	Ni^{2+}	0,4358	—
900	NiO	Ni^{2+}	0,7858	
în vid, la temperatura camerei	$Ni(C_5H_5N)_4(SCN)_2$	Ni^{2+}	0,1195	—
110—130	$Ni(C_4H_7O_2N_2)_2$	Ni^{2+}	0,2032	—
900	NiO	Ni^{2+}	0,7858	
110—120	$Ni(C_7H_{11}O_2N_2)_2$	Ni^{2+}	0,1590	—
110—120	$Ni(C_6H_9O_2N_2)_2$	Ni^{2+}	0,1723	—
105—110	$Ni(C_2H_5O_2N_4)_2 \cdot 2H_2O$	Ni^{2+}	0,1786	—
200	$Ni(C_9H_6ON)_2$	Ni^{2+}	0,1692	—
110—120	$Ni(C_7H_6O_2N)_2$	Ni^{2+}	0,1774	—
110—120	$Ni(C_7H_5BrO_2N)_2$	Ni^{2+}	0,1201	—
120	$Ni(C_{10}H_7ON_2)_2$	Ni^{2+}	0,1465	—
500(în curent de hidrogen)	Ru	Ru^{4+}	1,0000	—
500(în curent de hidrogen)	Ru	Ru^{4+}	1,0000	—
		RuO_4^{2-}	1,5346	
500(în curent de hidrogen)	Ru	Ru^{4+}	1,0000	—
		RuO_4^{2-}	1,5346	

Scanned with OKEN Scanner

Ionul	Agentul de precipitare	Mediul de precipitare	Forma precipitată	Produsul de solubilitate
Rh^{3+}	KNO_2(în exces)	neutru	$K_3[Rh(NO_2)_6]$	—
	$C_{10}H_7NHCOCH_2SH$ (tionalida)	acid sulfuric	$Rh(C_{12}H_{10}ONS)_3$	—
	C_7H_4NSOH (mercapto—2—benzoxazolul)	slab acid (acid clorhidric)+ $+NH_4Cl$	$Rh(C_7H_4NOS)_3$	—
Rh^{4+}	$NaHCO_3$	pH=6	$Rh(OH)_4$	—
Pd^{2+}	CO HCOOH $NH_2NH_2 \cdot H_2SO_4$	acid (acid clorhidric)	Pd	—
	$C_4H_6(NOH)_2$ (dimetilglioxima)	acid (acid clorhidric) sau amoniacal	$Pd(C_4H_7O_2N_2)_2$	—
	$C_6H_8(NOH)_2$ (1,2—ciclohexandiondioxima sau nioxima)	amoniacal	$Pd(C_6H_9O_2N_2)_2$	—
	$C_{10}H_6O_2(NOH)_2$ (α—furil—dioxima)	amoniacal	$Pd(C_{10}H_7O_4N_2)_2$	—
	$C_{10}H_6NOOH$) (α—nitrozo—β—naftol)	slab acid	$Pd(C_{10}H_6O_2N)_2 \cdot nH_2O$	—
	$C_6H_4N_2NH$ (1, 2, 3 — benzotriazolul)	neutru sau slab acid pH 5—10	$Pd(C_6H_4N_3)_2$	—
Os^{4-}	$NaHCO_3$	acid clorhidric pH=6	$Os(OH)_4$	—
$[OsCl_6]^{2-}$	$C_{10}H_7NHCOCH_2SH$ (tionalida)+$NH_2OH \cdot HCl$	acid (acid clorhidric)	Os-tionalidă	—
OsO_4	$C_6H_4N_2NH$ (1, 2, 3—benzotriazolul)	alcalin (hidroxid de sodiu)	$Os(OH)_3 \cdot (C_6H_5N_3)$	—

Scanned with OKEN Scanner

Temperatura de uscare sau de calcinare, în °C	Forma cîntărită	Forma determinată	Factorul gravimetric	Observații
500 în curent de hidrogen și apoi la 700 °C (în curent de azot)	Rh	Rh^{3+}	1,0000	—
105	$Rh(C_{12}H_{10}ONS)_3$	Rh^{3+}	0,1369	—
95	$Rh(C_7H_4NOS)_3$	Rh^{3+}	0,1859	—
500 (în curent de hidrogen)	Rh	Rh^{4+}	1,0000	—
600 (în curent de hidrogen)	Pd	Pd^{2+}	1,0000	—
110	$Pd(C_4H_7O_2N_2)_2$	Pd^{2+}	0,3161	—
110	$Pd(C_6H_9O_2N_2)_2$	Pd^{2+}	0,2743	—
110	$Pd(C_{10}H_7O_4N_2)_2$	Pd^{2+}	0,2669	—
135	$Pd(C_{10}H_6O_2N)_2$	Pd^{2+}	0,2361	—
600 (în curent de hidrogen)	Pd	Pd^{2+}	1,0000	
110	$Pd(C_6H_4N_3)_2$	Pd^{2+}	0,3107	—
500 (în curent de hidrogen)	Os	Os^{4+}	1,0000	
500 (în curent de hidrogen)	Os	Os^{4+} $[OsCl_6]^{2-}$	1,0000 2,1210	—
100	$Os(OH)_3 \cdot (C_6H_5N_3)_3$	Os^{4+} OsO_4	0,3177 0,4247	—

Scanned with OKEN Scanner

Ionul	Agentul de precipitare	Mediul de precipitare	Forma precipitată	Produsul de solubilitate
Ir^{3+}	$NaHCO_3$ ($pH=6$)	acid (acid clorhidric)	$Ir(OH)_3$	—
	H_2O_2 pentru oxidare la Ir^{4+} + KCl în exces + $+C_2H_5OH$	slab acid	$K_2[IrCl_6]$	—
	Na_2SO_3 + $C_{10}H_7NHCOCH_2SH$	acid	$Ir(C_{12}H_{10}ONS)_3$	—
	C_7H_4NSOH (mercapto—2—benzoxazolul)	NH_4Cl	$Ir(C_7H_4NOS)_3$	—
Pt^{4+}	NH_4Cl pînă la saturare + alcool	slab acid (acid clorhidric)	$(NH_4)_2[PtCl_6]$	—
	H_2S	acid (acid clorhidric 0,2—0,6n)	PtS_2	—
	reducere cu:			—
	HCOONa	pH=4,5 (acid sulfuric)	Pt	
	Zn praf	acid clorhidric	Pt	
	$SnCl_2$	acid clorhidric	Pt	
	SO_2	acid	Pt	
	C_6H_5SH în C_2H_5OH (tiofenolul)	slab acid (acid clorhidric)	$Pt(C_6H_5S)_2$	—

Scanned with OKEN Scanner

Temperatura de uscare sau de calcinare, în °C	Forma cîntărită	Forma determinată	Factorul gravimetric	Observații
500 (în curent de hidrogen) și apoi la 700 (în curent de azot)	Ir	Ir^{3+}	1,0000	—
500 (în curent de hidrogen) și apoi la 700 (în curent de azot)	Ir	Ir^{3+}	1,0000	—
105	$Ir(C_{12}H_{10}ONS)_3$	Ir^{3+}	0,2286	—
95	$Ir(C_7H_4NOS)_3$	Ir^{3+}	0,1700	—
700—800 (în curent de hidrogen)	Ir	Ir^{3+}	1,0000	
800	Pt	Pt^{4+}	1,0000	Soluție concentrată
800	Pt	Pt^{4+}	1,0000	—
800 (în curent de hidrogen)	Pt	Pt^{4+}	1,0000	—
800	Pt	Pt^{4+}	1,0000	
800	Pt	Pt^{4+}	1,0000	
800	Pt	Pt^{4+}	1,0000	
230	$Pt(C_6H_5S)_2$	Pt^{4+}	0,4723	—

Scanned with OKEN Scanner

Nr. colilor de tipar : 22,75.
Nr. planşelor : 1.

Intreprinderea Poligrafică „Banat",
Timişoara Calea Aradului nr. 1/A,
Republica Socialistă România

Comanda nr. 177/2767.

Scanned with OKEN Scanner

SISTEMUL PERIODIC AL ELEMENTELOR

Ia	IIa	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIIIb			Ib	IIb	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIII-a
1 H HIDROGEN 1,00797 1																	2 He HELIU 4,0026 2
3 Li LITIU 6,939 1 2	4 Be BERILIU 9,012 2 2											5 B BOR 10,81 3 2	6 C CARBON 12,01 4 2	7 N AZOT 14,006 5 2	8 O OXIGEN 15,999 6 2	9 F FLUOR 18,99 7 2	10 Ne NEON 20,183 8 2
11 Na SODIU 22,98 1 8 2	12 Mg MAGNEZIU 24,312 2 8 2											13 Al ALUMINIU 26,98 3 8 2	14 Si SILICIU 28,08 4 8 2	15 P FOSFOR 30,97 5 8 2	16 S SULF 32,06 6 8 2	17 Cl CLOR 35,45 7 8 2	18 Ar ARGON 39,948 8 8 2
19 K POTASIU 39,102 1 8 8 2	20 Ca CALCIU 40,08 2 8 8 2	21 Sc SCANDIU 44,95 2 9 8 2	22 Ti TITAN 47,90 2 10 8 2	23 V VANADIU 50,94 2 11 8 2	24 Cr CROM 51,99 1 23 8 2	25 Mn MANGAN 54,93 2 13 8 2	26 Fe FIER 55,84 2 14 8 2	27 Co COBALT 58,93 2 15 8 2	28 Ni NICHEL 58,71 2 16 8 2	29 Cu CUPRU 63,54 1 18 8 2	30 Zn ZINC 65,37 2 18 8 2	31 Ga GALIU 69,72 3 18 8 2	32 Ge GERMANIU 72,59 4 18 8 2	33 As ARSEN 74,92 5 18 8 2	34 Se SELENIU 78,96 6 18 8 2	35 Br BROM 79,90 7 18 8 2	36 Kr KRIPTON 83,80 8 18 8 2
37 Rb RUBIDIU 85,47 1 8 18 8 2	38 Sr STRONȚIU 87,62 2 8 18 8 2	39 Y YTRIU 88,905 2 9 18 8 2	40 Zr ZIRCONIU 91,22 2 10 18 8 2	41 Nb NIOBIU 92,90 1 12 18 8 2	42 Mo MOLIBDEN 95,94 2 13 18 8 2	43 Tc TEHNETIU [99] 2 13 18 8 2	44 Ru RUTENIU 101,07 1 15 18 8 2	45 Rh RODIU 102,90 1 16 18 8 2	46 Pd PALADIU 106,07 0 18 18 8 2	47 Ag ARGINT 107,86 1 18 18 8 2	48 Cd CADMIU 112,40 2 18 18 8 2	49 In INDIU 114,82 3 18 18 8 2	50 Sn STANIU 118,69 4 18 18 8 2	51 Sb ANTIMONIU 121,75 5 18 18 8 2	52 Te TELUR 127,60 6 18 18 8 2	53 I IOD 126,90 7 18 18 8 2	54 Xe XENON 131,30 8 18 18 8 2
55 Cs CESIU 132,905 1 8 18 18 8 2	56 Ba BARIU 137,34 2 8 18 18 8 2	57 La LANTAN 138,91 2 9 18 18 8 2	72 Hf HAFNIU 178,49 2 10 32 18 8 2	73 Ta TANTAL 180,94 2 11 32 18 8 2	74 W WOLFRAM 183,85 2 12 32 18 8 2	75 Re RENIU 186,2 2 13 32 18 8 2	76 Os OSMIU 190,2 2 14 32 18 8 2	77 Ir IRIDIU 92,2 2 15 32 18 8 2	78 Pt PLATINA 195,09 1 17 32 18 8 2	79 Au AUR 196,96 1 18 32 18 8 2	80 Hg MERCUR 200,59 2 18 32 18 8 2	81 Tl TALIU 204,37 3 18 32 18 8 2	82 Pb PLUMB 207,19 4 18 32 18 8 2	83 Bi BISMUT 208,98 5 18 32 18 8 2	84 Po POLONIU [210] 6 18 32 18 8 2	85 At ASTATIN [210] 7 18 32 18 8 2	86 Rn RADON [222] 8 18 32 18 8 2
87 Fr FRANCIU [223] 1 8 18 32 18 8 2	88 Ra RADIU [226] 2 8 18 32 18 8 2	89 Ac ** ACTINIU [227] 2 9 18 32 18 8 2															

LANTANIDE 4f	*	P O N M L K	58 Ce CERIU 140,12 2 8 20 18 8 2	59 Pr PRASEODIM 140,90 2 8 21 18 8 2	60 Nd NEODIM 144,24 2 8 23 18 8 2	61 Pm PROMETIU [147] 2 8 23 18 8 2	62 Sm SAMARIU 150,35 2 8 24 18 8 2	63 Eu EUROPIU 151,96 2 8 25 18 8 2	64 Gd GADOLINIU 157,25 2 8 27 18 8 2	65 Tb TERBIU [158,92] 2 8 27 18 8 2	66 Dy DISPROSIU [162,50] 2 8 28 18 8 2	67 Ho HOLMIU 164,93 2 8 29 18 8 2	68 Er ERBIU [167,26] 2 8 30 18 8 2	69 Tm TULIU [168,93] 2 8 31 18 8 2	70 Yb YTERBIU [173,04] 2 8 32 18 8 2	71 Lu LUTETIU [174,97] 2 9 32 18 8 2
ACTINIDE 5f	**	Q P O N M L K	90 Th TORIU 232,03 2 10 18 32 18 8 2	91 Pa PROTACTINIU [231] 2 9 20 32 18 8 2	92 U URANIU [238,03] 2 9 21 32 18 8 2	93 Np NEPTUNIU [237] 2 8 24 32 18 8 2	94 Pu PLUTONIU [242] 2 8 25 32 18 8 2	95 Am AMERICIU [243] 2 8 25 32 18 8 2	96 Cm CURIU [247] 2 9 25 32 18 8 2	97 Bk BERKELIU [247] 2 8 27 32 18 8 2	98 Cf CALIFORNIU [251] 2 8 28 32 18 8 2	99 Es EINSTEINIU [254] 2 8 29 32 18 8 2	100 Fm FERMIU [253] 2 8 30 32 18 8 2	101 Md MENDELEEVIU [256] 2 8 31 32 18 8 2	102 No NOBELIU [254] 2 8 32 32 18 8 2	103 Lw LAWRENTIU [257] 2 9 32 32 18 8 2

Scanned with OKEN Scanner